

磁性纳米片的制备及功能化应用研究进展

张风帆¹, 李媛媛¹, 尹太恒², 杨子浩^{1*}, 董朝霞^{1,3}

[1. 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院, 北京 102249; 2. 中国石油长庆油田分公司油气工艺研究院, 陕西 西安 710018; 3. 中国地质大学(北京)能源学院, 北京 100083]

摘要: 磁性纳米片因其独特的性质已在磁共振成像、微波吸收、催化剂、电池、吸附净化等领域受到了广泛关注。该文归纳了磁性纳米片的制备方法以及功能化应用方向, 阐述了不同制备方法对磁性纳米片的形貌、大小以及厚度的影响。归纳了磁性纳米片的合成机理以及性能调控因素, 为其规模化制备提供理论支持。此外, 着重介绍了磁性纳米片在各个领域的功能化应用进展, 总结出磁性纳米片基本性质及功能化改性后的作用行为对进一步应用的意义。最后, 对磁性纳米片研究中亟待解决的问题以及未来的研究方向进行了展望。

关键词: 磁性纳米片; Fe₃O₄; 制备方法; 功能化应用; 进展

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2023)10-2125-13

Research progress on preparation and functional application of magnetic nanosheets

ZHANG Fengfan¹, LI Yuanyuan¹, YIN Taiheng², YANG Zihao^{1*}, DONG Zhaoxia^{1,3}

(1. Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. Oil and Gas Technology Research Institute, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, Shaanxi, China; 3. School of Energy Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Magnetic nanosheets have attracted extensive attention in magnetic resonance imaging, microwave absorption, catalysts, batteries, adsorption purification, and other fields due to their unique properties. In this review, the preparation methods and functional application directions of magnetic nanosheets were summarized, followed by description on the influence of different preparation methods on the morphology, size, and thickness of magnetic nanosheets. The synthesis mechanism and performance control factors were then summarized to provide theoretical support for their large-scale preparation. In addition, the functional application progress of magnetic nanosheets in various fields was summarized in detail, while the significance of basic properties and the functional modification of magnetic nanosheets for further application were introduced. Finally, the problems to be solved urgently in the research of magnetic nanosheets and the future research directions were discussed.

Key words: magnetic nanosheets; Fe₃O₄; synthesis methods; functional application; progress

磁性纳米材料不仅具有普通纳米粒子的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应, 还具有独特的磁响应性、良好的稳定性、低的生物毒性。这些优异的特性使磁性纳米颗粒在生物医药^[1-3]、稳定乳液及破乳^[4-6]、催化剂^[7-9]、环境治

理^[10-12]等领域均有潜在的应用前景。相比而言, 片状的磁性纳米材料除了具有上述优良的性质外, 还具有比表面积大, 界面活性高等特点, 应用领域更加广泛。但是, 由于磁性纳米片成核后生长方向难以控制, 进一步增加了制备难度^[13-15], 使磁性纳米

收稿日期: 2023-02-10; 定用日期: 2023-05-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230083

基金项目: 国家自然科学基金(52074320)

作者简介: 张风帆(1993—), 男, 博士生, E-mail: 895736165@qq.com。联系人: 杨子浩(1983—), 男, 教授, E-mail: zihayang@cup.edu.cn。

片的可控制备成为一大难题。近十几年来,研究人员在磁性纳米片的制备方法中投入了大量精力,也取得了一定的突破。如图 1 所示,可以采用多种方法来制备磁性纳米片。通过调控反应温度、反应时间、原料种类及配比等因素,对磁性纳米片的形貌、尺寸、厚度进行调控,可得到粒径相对均匀、尺寸可控、结晶度高的磁性纳米片。然而,磁性纳米片的制备方法仍然存在一定的问题,需进一步优化。大批量、低成本地制备出高质量的磁性纳米片依旧是要突破的难点。

目前,磁性纳米片已在磁共振成像、微波吸收、催化剂、电池、吸附净化等领域展现出远超其他传统磁性纳米颗粒的性能优势。但是,由于自身的物理特性,导致在应用过程中存在一定的限制。例如:磁性纳米片具有较高的比表面积,处于不稳定状态。而且由于磁性相互作用,磁性纳米片具有极强的聚集趋势^[16-17]。经过外界磁作用后,磁性纳米片再次分散性较差。此外,由于表面化学基团单一,磁性纳米片化学性质往往比较“极端”,极大地影响了应用效果。因此,研究人员常常对磁性纳米片表面进行功能化修饰,通过调控表面基团,赋予不同的物理化学性能,从而扩大应用范围^[18]。

本文针对磁性纳米片的设计、制备以及功能化应用进行了综述。明确了不同制备方法对磁性纳米片形貌的影响,归纳了其合成机理、优缺点、产物特征和适用条件,并总结磁性纳米片的性能调控因素。着重介绍了磁性纳米片在各个领域的功能化应用进展,进一步阐明了磁性纳米片的应用性能并提出展望,以增进对磁性纳米片基本认识,为磁性纳米片的制备、设计和应用提供借鉴。



图 1 磁性纳米片的制备方法及应用领域
Fig. 1 Synthesis methods and application fields of magnetic nanosheets

1 磁性纳米片的制备方法

在过去十几年里,磁性纳米片的制备方法已被广泛探索。目前,磁性纳米片的制备方法主要包括:分解法、溶剂热法、高温还原法、超声/微波辅助法、沉淀法以及其他相对复杂的方法。表 1 汇总了不同方法制备磁性纳米片的反应条件、产物形貌以及磁性。多数反应条件较为苛刻,需在高温高压环境中反应,周期长、成本高、操作过程复杂,难以规模化合成。大批量、低成本地制备出具有形态和尺寸可控的各向异性磁铁纳米片仍然具有挑战性。

表 1 不同方法制备磁性纳米片的反应条件、形貌和磁性

Table 1 Reaction conditions, morphology and magnetic properties of magnetic nanosheets synthesized by different methods

| 制备方法 | $\theta/^\circ\text{C}$ | t/h | 粒径/nm | | 磁性/300 K | | 参考文献 |
|----------|-------------------------|--------------|---------|-------|--|-----------------------------|------|
| | | | 长度 | 厚度 | 饱和磁化强度/($\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) | 矫顽力/(A/m) | |
| 分解法 | 850 | — | 200~350 | 10~40 | 29.6 | 12255.32 | [16] |
| | | | | | 34.9 | 12096.16 | |
| | | | | | 24.04 | 22600.72 | |
| | 850 | — | 150~250 | — | — | — | [17] |
| | 600 | 12 | 50~100 | — | 19.13 | 16025.82 | [19] |
| | 350 | 6 | 80~100 | ~30 | 52.6 | 14324.40 | [20] |
| | 400 | | | | 45.5 | 18303.40 | |
| | 500 | | | | 41.8 | 19895.00 | |
| | 300 | 2.5 | ~20 | — | 44.9 | — | [21] |
| | 120 | 1.33 | 28 | 4.8 | 74.1 | — | [22] |
| 51.6 | | | | | — | | |
| 34.5 | | | | | — | | |
| 275 | 3 | 20 | ~5.9 | 51.2 | 477.48 | [23] | |
| 180, 450 | 8, 2 | 100~500 | — | — | — | [24] | |
| 溶剂热法 | 200 | 12 | 90~120 | 7 | 84.7 | 9368.16 | [13] |

续表 1

| 制备方法 | $\theta/^\circ\text{C}$ | t/h | 粒径/nm | | 磁性/300 K | | 参考文献 |
|----------|-------------------------|--------------|-----------|---------|--|-----------------------------|------|
| | | | 长度 | 厚度 | 饱和磁化强度/($\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) | 矫顽力/(A/m) | |
| 溶剂热法 | 180 | 10 | 12~14 | — | — | — | [14] |
| | 200 | 8 | 10~300 | — | 29.6 | — | [18] |
| | 240, 180 | 10, 6 | 30~40 | 10~13 | 71.0 | 8753.80 | [25] |
| | 90 | 12 | ~40 | ~12 | 65.98 | 7751.09 | [26] |
| | 200 | 20 | 500~1000 | ~20 | 70.23 | 20690.80 | [27] |
| | 220 | 7 | 80~150 | — | 82.1 | 6044.10 | [28] |
| | 200 | 15 | 50~60 | ~10 | — | — | [29] |
| | 220 | 15 | 100~200 | ~6 | 68.95 | — | [30] |
| | 200 | 24 | 20~50 | 3~4 | 119 70.4 | 3795.97 5745.68 | [31] |
| | 180 | 24 | ~15 | — | 69.66 | 43570.05 | [32] |
| | 100 | 15 | 100~200 | 10~80 | 57.5 | — | [33] |
| | 200 | 6 | 50~500 | 7.0~9.5 | 53 | 3979.00 | [34] |
| | 220 | 10 | ~10000 | — | — | — | [35] |
| | 120 | 12 | ~500 | ~2.3 | — | — | [36] |
| | 高温还原法 | 200, 600 | 48, 6 | ~100 | ~50 | — | — |
| 180, 340 | | 12, 0.5 | ~225 | ~26 | — | 21300.00 | [38] |
| 180, 340 | | 12 | 270 | 32 | 81 | 11937.00 | [39] |
| 180, 340 | | 12, 0.5 | 84 | 28 | 82 | 18780.88 | [40] |
| | | | 225 | 26 | 80 | 21247.86 | |
| | | | 479 | 38 | 87 | 19497.10 | |
| 180, 420 | | 12, 2 | ~225 | ~26 | 78 | — | [41] |
| 200, 500 | | 1, 3 | >10000 | 60~70 | — | — | [42] |
| 180, 400 | | 2, 2 | 250 | 10 | 82.61 | 22599.13 | [43] |
| | | | 150 | 10 | 82.51 | 20417.04 | |
| | 100 | | 15 | 84.47 | 15784.69 | | |
| 160, 360 | 24, 5 | 500~600 | ~1.5 | 20 | 19895.00 | [44] | |
| 450 | 4 | 10~20 | ~4.94 | — | — | [45] | |
| 超声/微波辅助法 | 60 | 2 | 50~120 | 10~20 | 83.2 | 9203.43 | [15] |
| | 80 | 0.5 | 50~90 | 10~20 | 54 | 6605.14 | [46] |
| | RT | — | 30~70 | 10~20 | 54.2 | — | [47] |
| | — | 0.17 | ~80 | ~10 | 36.4 | 15995.58 | [48] |
| 沉淀法 | 60 | 2 | 46.74 | 4.2~4.6 | 77.5 | 8491.19 | [49] |
| | 60 | 5 | ~200 | — | 26 | 12016.58 | [50] |
| | 65 | 2 | >50000 | 22±4.3 | — | — | [51] |
| 其他方法 | 400~470 | 1 | 2000~4000 | >15 | — | — | [52] |
| | 400~500 | | 4000~7000 | ~4.2 | — | — | |
| | 420~520 | | 4000~7000 | ~1.95 | — | — | |
| | 160, 600 | 12, 0.5 | 200~300 | 50~80 | — | — | [53] |
| | 70 | 2 | 500~1000 | 10~15 | 58.4 | 11618.68 | [54] |
| | 90 | 0.17 | 120~150 | ~20 | 75 | 1591.60 | [55] |
| | 70 | 3 | 20~200 | — | 71.05 | 37744.79 | [56] |
| | 450 | 1 | >10000 | ~1 | — | — | [57] |
| | 300~500 | 2 | — | — | — | — | [58] |
| 90 | 24 | 10~15 | 150~200 | 71.6 | 12112.08 | [59] | |

注：“—”代表数据未给出。

1.1 分解法

晶体形成包括晶核的形成和生长, 这个过程是连续的, 本质上是热力学和动力学的结合。当溶液

中的单体浓度达到或超过成核浓度时, 就会发生成核。纳米颗粒的形状和粒径很大程度上取决于晶体成核和生长时间。采用分解法制备纳米颗粒, 存在

一个短暂的不连续的成核过程, 然后缓慢地控制晶核的生长^[60]。短时间的成核和长时间的晶体生长, 使纳米颗粒有可能变得更加均匀^[61]。而且, 很多反应都展现出 Ostwald 熟化现象, 使纳米颗粒的粒径在一定范围内可控^[62]。此外, 反应调控剂选择性吸附在特定的晶面上, 是分解法制备磁性纳米片最重要的反应机理。吸附的配体使不同晶面的生长动力学和表面能发生改变, 通过调节前驱体到核的平衡来减缓成核过程, 最终使磁性纳米颗粒各向异性生长, 成为片状结构。通过调整反应调控剂的配比, 可以实现对磁性纳米片的大小、形状的控制。常见的反应调控剂包括有机物^[19]、羧酸钠盐^[20]、表面活性剂^[21-23]。例如: ZHOU 等^[21-22]采用油酸钠 (NaOL) 作为反应调控剂分解油酸铁 (FeOL), 成功制备出边长为 20 nm 均匀六边形的 Fe_3O_4 磁性纳米片, 在油酸和苄基醚存在下, 通过调控 NaOL 的用量, 合成了不同厚度的磁性纳米片; LIU 等^[23]通过乙酰丙酮铁 [$\text{Fe}(\text{acac})_3$] 在油酸中的热分解, 通过调整二甲基二硬脂酰氯化铵 (DTAC) 和 1,2-十六烷二醇 (DH) 的配比, 实现了不同结构的磁性纳米颗粒的制备 (图 2); CHEN 等^[24]采用尿素介导的配位过程, 成功地制备了二维含铁复合物纳米片。

在高沸点的有机溶剂中, 热分解适当的前驱体可以制备磁性纳米片, 已被证明是一种有效的方法。采用分解法制备磁性纳米片, 具有粒径分布窄、单分散性高、结晶度高、形貌、大小可控等优点。但整个过程流程繁琐、操作复杂、反应条件苛刻, 限制了分解法批量制备磁性纳米片。

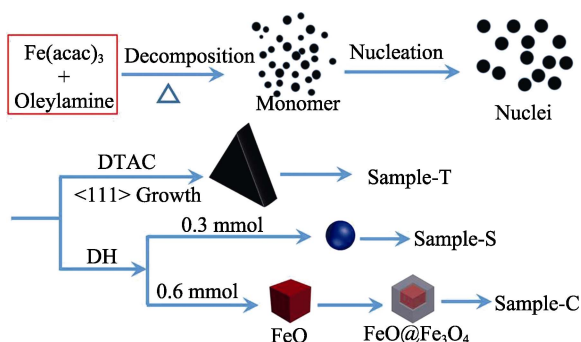


图 2 分解法制备不同形状磁性纳米颗粒示意图^[23]

Fig. 2 Schematic diagram of magnetic nanoparticles with different shapes synthesized by decomposition method^[23]

1.2 溶剂热法

溶剂热法是在高温、高压的环境下, 将难溶或不溶的前驱体溶于溶剂中, 导致在常温常压下难以发生的化学反应, 在高压釜中得以顺利进行^[63]。对于无模板反应体系, 溶液中的高化学势以及调控生

长的溶剂是磁性纳米片各向异性生长的主要驱动力。图 3 为溶剂热法制备磁性纳米片示意图。一般来说, 二维结构的纳米片是通过沿平面的各向异性生长以及沿垂直方向定向生长的限制而形成的。毫无疑问, 反应调控剂对磁性纳米片片状结构的形成是必不可少的因素。反应调控剂在不同晶面上的选择性吸附, 限制了晶体的进一步生长, 是导致片状结构的重要原因。一些具有羰基或羟基的添加剂, 如乙二醇 (EG)^[18]、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)^[18,25-26]、聚乙二醇 (PEG)^[27]、二甘醇 (DEG)^[13,28-30]等, 具有螯合和还原作用, 而且与金属离子有独特的相互作用, 通过吸附在某一表面上而降低其表面能, 从而形成二维纳米结构。例如: ZHANG 等^[13]报道了一种简单无模板合成单晶磁性纳米片的方法, 二甘醇的存在使(111)晶面的生长受到抑制, 从而形成片状结构。多数研究者通过更改反应溶剂及调控剂等反应条件, 使生长晶面得到控制, 同样可以实现磁性纳米片的制备^[31-36]。此外, 定向聚集与生长、自组装、Ostwald 熟化等反应机理, 对磁性纳米片的制备也有一定影响^[25]。

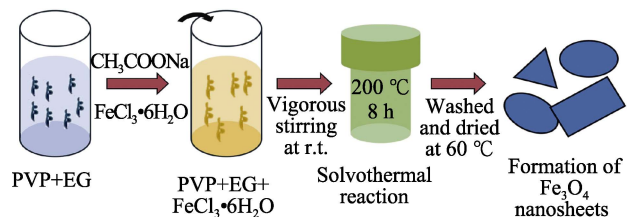


图 3 溶剂热法制备磁性纳米片示意图^[18]

Fig. 3 Schematic diagram of magnetic nanosheets synthesized by solvothermal method^[18]

溶剂热法制备的磁性纳米片分散性相对较好, 结晶度高、粒径均匀, 可以通过调节反应温度、反应时间、溶剂的种类与配比等条件, 实现对纳米材料的形貌、尺寸的调控。相比于分解法, 溶剂热法工艺简单、设备单一、反应温度有所降低、条件相对温和。但是对于反应溶剂来说, 高温伴随着高压, 因此, 该方法对反应设备要求相对较高, 适宜小批量的生产。

1.3 高温还原法

高温还原法是近十几年发展起来的一种制备磁性纳米粒子的方法。其基本原理是先通过溶剂法制备出前驱体, 然后在高温下通过还原剂还原, 得到最终产物。特别是 Fe_3O_4 磁性纳米片的制备, 从 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 到 Fe_3O_4 的转变是由六方紧密排列的氧化物离子阵转变为立方紧密排列的氧化物离子阵。由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中氧空位的调节作用, 虽然改变了填充方式, 但仍能保持原有的形态^[37]。简单来说, 片状结构是前驱体所决定的, 因而类似溶剂热法, 调控剂

的晶面吸附实现了片状结构的合成, 通过调节反应温度、时间、溶剂等条件, 可以实现磁性纳米片尺寸的调控。WAN 等^[37]通过用碳涂层部分还原单分散赤铁矿纳米片来合成碳涂覆的 Fe_3O_4 纳米片。通过改变反应温度、时间和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 浓度, 可以调整前驱体的形状和大小。YANG 等^[38-41]采用两步法合成高质量 Fe_3O_4 磁性纳米片, 见图 4。磁性纳米片的大小可以通过改变蒸馏水的用量或溶剂的类型来控制, 一般情况下, 蒸馏水越少, 纳米片越薄, 直径越大。此外, 使用甲醇作为溶剂, 可以进一步增加纳米片的直径。可以发现, 通过前驱体高温还原制备出的磁性纳米片表面多数存在碳包覆, 这主要是采用有机物作为还原剂和碳源的结果^[42-43]。若采用 H_2 等作为还原剂, 可以使磁性纳米片表面无碳层包覆^[44-45]。



图中 95%和 5%代表体积分数; TOA 为三辛胺

图 4 高温还原法制备磁性纳米片示意图^[38]

Fig. 4 Schematic diagram of magnetic nanosheets synthesized by high temperature reduction method^[38]

高温还原法可以看作是溶剂热法和还原法的结合。像溶剂热法一样, 制备的前驱体具备形状规则、大小均一、分散性好、结晶度高等特点, 因而最终的磁性纳米片产物也具备这种特点。但是多数情况下, 纳米片表面有碳层包覆, 这限制了磁性纳米片的应用范围。经过前驱体合成以及还原两步反应, 高温还原法存在操作繁琐、周期长、温度高、表面包覆等问题, 适应于实验室小规模制备。

1.4 超声/微波辅助法

超声/微波辅助法利用超声波或微波产生的高温、高压等极端条件, 促使成核反应发生来制备纳米粒子。相比上述方法, 往往不需要特殊的高温加热促进反应。这是由于超声/微波辅助对水分子局部高能量加热或作用, 促进传质传热, 使晶核生成速率加快。与机械搅拌相比, 超声/微波照射下磁铁矿核的形成速度加快, 短时间内形成大量晶核^[64-65]。因而生成的纳米颗粒往往粒径较小, 也相对均匀。此外, 超声空化使局部高温产生气泡, 进一步降低晶核比表面自由能, 有利于抑制晶核的聚集^[66]。图 5 为超声辅助法制备磁性纳米片示意图。超声辅助

可以快速生成初生的磁铁矿晶核, 空化等作用产生的强烈的微观湍流和微射流抑制了晶核的快速生长。随着时间的增加, 为了降低高表面自由能, 悬浮液中相邻的核会自组装, 并定向一个接一个地向大晶体的方向附着, 从而形成相应的晶体生长机制, 这归因于定向聚集和 Ostwald 熟化的共同作用。这些沿[110]或[111]晶向组装的小核通过自发的自组装机理, 形成较大的 Fe_3O_4 磁性纳米片^[15,46-47]。相比于超声能量输入, 微波辅助工艺具有加热快、产率高、动力学快等优点, 通过微波辅助途径同样可以获得六方 Fe_3O_4 纳米片^[48]。

超声/微波辅助法操作过程简单、快速、条件温和, 不需要任何模板或表面活性剂。作为反应环境均匀的放大工艺之一, 为大规模制备磁性纳米片提供了更多的机会。整体来看, 该方法具有工业化制备磁性纳米片的潜力, 但是特殊的能量输入、耗能大、产物形状可控性差等问题是限制其工业化应用的重要因素。

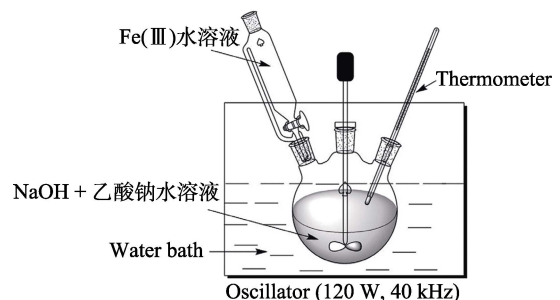


图 5 超声辅助法制备磁性纳米片示意图^[15]

Fig. 5 Schematic diagram of magnetic nanosheets synthesized by ultrasonic assisted method^[15]

1.5 沉淀法

相比于超声/微波辅助法, 采用沉淀法制备磁性纳米片不需要额外的能量辅助, 也无需使用任何表面活性剂、模板或特殊设备。图 6 为沉淀法制备磁性纳米片示意图^[49]。铁盐溶液在沉淀剂和稳定剂等反应物的作用下, 相邻晶核定向自组装, 制备出片状的磁性纳米颗粒。氢氧化铁被认为是该反应的重要前驱体, 其层状结构更易于形成片状晶体^[50]。溶液中的溶解氧和快速搅拌过程中引入的空气提供了一定的氧化环境, 部分 Fe^{2+} 逐渐被氧化成 Fe^{3+} , 最终生成磁性纳米片。这种逐渐氧化避免了快速氧化引起的颗粒聚集和形状变化。氢氧化铁颗粒可逐渐氧化转化为稳定的磁铁矿相。此外, 在趋磁细菌可以合成微小的磁铁矿的启发下^[67-68], 采用一种肽来模拟细菌的沉淀机制, 通过在水-空气界面肽的自组装, 也可合成扩展的、自支撑的、薄的磁性纳米片, 这也是一种有潜力的制备方法^[51]。

沉淀法在不添加任何模板剂的条件下,可短时间内制备出磁性纳米片,具有操作简单、条件温和、原料来源广等优点。为大批量、规模化制备磁性纳米片提供了新的可能,是工业化制备的最佳选项。但是由于成核及生长不可控,因而容易导致粒径分布不均匀,形貌控制难、分散性差、容易团聚等问题,因而还存在一定的优化空间。

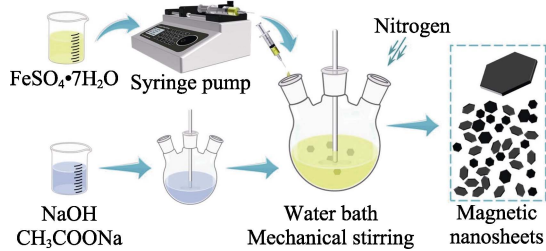


图 6 沉淀法制备磁性纳米片示意图^[49]

Fig. 6 Schematic diagram of magnetic nanosheets synthesized by precipitation method^[49]

1.6 其他方法

除了上述几种常见的方法外,还有个别文献报道了关于磁性纳米片的其他合成方法^[52-59]。如 SUN 等^[54]以三嵌段共聚物胶束为结构导向剂,采用软模板法制备出 Fe_3O_4 纳米片。WANG 等^[55]在没有铁盐作为前驱体或表面活性剂的条件下,通过阳极氧化和低温水辅助结晶工艺,制备了单晶 Fe_3O_4 纳米片。HU 等^[56]在弱磁场的辅助下合成了六方 Fe_3O_4 纳米片。WANG 等^[57]采用封闭层间受限生长的方法,合成了厚度约为 1 nm 的超薄 Fe_3O_4 纳米片,见图 7。

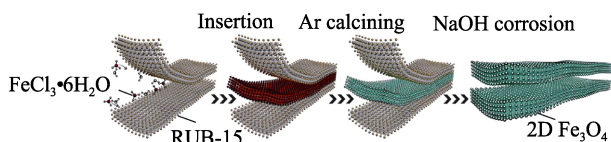


图 7 层间受限生长制备磁性纳米片示意图^[57]

Fig. 7 Schematic diagram of magnetic nanosheets synthesized by confined interlayer growth^[57]

由于被限制在层状硅酸盐模板 (RUB-15) 的 1.4 nm 层间间距内,超薄 Fe_3O_4 纳米片具有高的原子暴露比单层。但是,这些方法的制备过程多数比较繁琐,操作比较复杂,反应效率及产率低,因而不适合工业规模化生产。

2 磁性纳米片的性能调控

从晶体学的角度来看, Fe_3O_4 具有氧离子形成面心立方反尖晶石结构,不同晶体面的表面能 (γ) 遵循 $\gamma(111) < \gamma(100) < \gamma(110)$ 的关系。根据表面能最小化原理,当纳米晶体在平衡条件下形成时,其最终形状由表面能的相对顺序决定,导致 Fe_3O_4 纳米颗粒

的生长惯态是立方体和八面体^[69]。因此,在溶液中直接制备出纳米片是很困难的,这主要是由于二维各向异性生长没有内在的驱动力,通常得到各向同性的球形结构产物^[15]。但纳米晶体的最终形状也由后续生长阶段通过外部因素的微妙调控所决定^[70]。通过改变反应条件和实验流程可以改变纳米颗粒的生长动力学状态,从而能得到包括片状结构等不同形貌的 Fe_3O_4 纳米颗粒。针对独特结构的 Fe_3O_4 磁性纳米片,改变原料种类及配比、反应温度等因素可以实现对磁性纳米片的形貌、尺寸的精准调控。

2.1 晶面调控与形状演化

具有多晶面的多面体结构是形成立方对称纳米颗粒的基本单元^[71]。如图 8a 所示,多晶面的形成发生在粒子生长的最初阶段,主要由低指数(111)、(100)和(110)晶面组成^[21]。在多面纳米晶体的生长和演化机制中,晶面上的生长决定了最终产品的表面曝光特征,能量较高的晶面生长较快,趋于消失,从而形成以低能量晶面为界的纳米晶体^[25]。通过表面活性剂等选择性地黏附在特定的晶面上,吸附的配体可以改变不同晶面的生长动力学和表面能,并沿此方向减缓其生长速度,最终导致低对称性纳米结构的各向异性生长^[72]。ZHOU 等^[21]报道了一种通过 NaOL 调节 FeOL 前驱体分解过程中的成核和生长过程,构造出具有各种形状和表面结构的 Fe_3O_4 纳米颗粒并探究其作用机理。作为反应调控剂,NaOL 的选择性吸附限制了(111)晶面生长,通过改变溶剂以及 NaOL/ FeOL 物质的量比,成功合成了具有不同形状和表面的磁性纳米结构 (图 8b)。

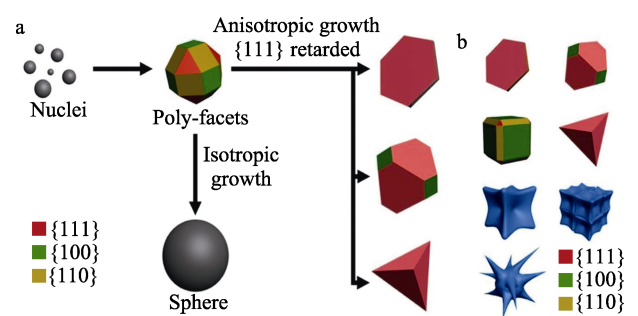


图 8 多面体结构的生长与演化 (a); 不同形状和表面的磁性纳米结构 (b)^[21]

Fig. 8 Growth and evolution of polyhedron structures (a); Magnetic nanostructures with different shapes and surfaces (b)^[21]

改变反应调控剂的物质的量比可以调控制备产物所暴露的晶面,实现从球体、平板、截断八面体、四面体的形貌演化。这说明反应调控剂能调节 Fe_3O_4 (111)晶面的表面能,这可能是调控剂离子配体与铁离子在平面上的选择性结合的结果。更换溶剂并进

一步提高反应温度后, 调控反应调控剂的比例后还可以得到立方体、内凹立方体、组装结构和多齿结构的磁性纳米粒子。此外, 反应温度变化加速纳米颗粒的生长过程, 同时也影响反应调控剂的调控范围。这些结果表明, 反应调控剂在不同反应温度以及溶剂下可能发挥的作用不同。这可能是由不同条件下, 反应调控剂对不同晶面的选择性吸附以及成核、生长的过程的差异所导致的。总之, 改变反应条件可以实现对晶面生长的调控, 更换其他的反应调控剂也可以制备出多种形状的纳米材料^[23,35]。特别是对于特殊的片状结构, 往往需要表面活性剂等物质的加入与调控, 才能实现片状形貌可控制备。

2.2 厚度及粒径大小调控

基于上述原理, 通过添加反应调控剂等可以实现纳米颗粒形貌的调控。在特定的条件下, 反应调控剂选择性吸附使(111)晶面被限制生长, 因而可以得到特殊的片状结构。与此同时, 适当地调整原料种类及配比、反应温度等因素, 可以实现对磁性纳米片片层厚度、粒径大小的调控。

反应调控剂的加入不仅可以改变 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的形状, 还可以实现磁性纳米片厚度的调控。研究表明, 氧化铁纳米板的边缘长度和厚度可以通过反应调控剂的配比实现可重复的方式调节, 并且可以大规模制备^[22]。如 ZHAO 等^[26]通过控制 $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 物质的量比, 可以控制合成纳米片的形貌。随着 KMnO_4 物质的量从 0.25 mmol 增至 2.5 mmol, 纳米片厚度从 12 nm 减至 <5 nm, 边缘长度从 40 nm 增至 70 nm, 壳层厚度从 <1 nm 增至 5 nm。MA 等^[59]将乙二醇 (EG) 作为另一种溶剂引入到反应中, 在 $V(\text{EG}) : V(\text{H}_2\text{O})=1 : 1$ 的条件下合成厚度为 10~15 nm、边长为 150~200 nm 的六角形 Fe_3O_4 纳米片。随着 EG 浓度的增加, Fe_3O_4 纳米片的厚度减小, 纳米片的形状变得更加不规则。

由于温度是晶体的成核和生长速率关键因素之一, 除了影响磁性纳米片的厚度, 也对其粒径大小产生重要的影响。对于采用化学沉积法, 磁性纳米片大小和厚度主要取决于源温度 (T_s) 和生长温度 (T_g)。其厚度随着 T_g 和 T_s 的增大而减小, 尺寸随着 T_g 和 T_s 的增大而增大^[52]。对于超声辅助法, 超声对磁铁矿晶体形貌的影响大于生长温度。随着反应介质温度的升高, 晶体的厚度和宽度逐渐增大^[46]。随着反应温度的升高, 磁性纳米片的横向尺寸分布增大, 这种尺寸大小演变符合经典生长理论“Ostwald 熟化机制”所描述的晶体生长规律。此外, 搅拌速率也是磁性纳米片粒径大小的一个重要调控因素, 磁性纳米片的横向尺寸分布随着搅拌速率的增加而减

小。高搅拌速率可以增加纳米颗粒在溶液中的相对运动, 避免颗粒之间的吸附和聚集, 进而避免晶界的融合, 抑制颗粒的生长^[49]。

2.3 磁性调控

磁性物理学认为, 材料的磁性主要与原子核磁矩、电子自旋磁矩和轨道电子运动产生的轨道磁矩相关。由于原子磁矩的热运动是随机混乱的, 当施加外磁场后, 内部出现方向相同的磁化强度, 也可以理解为在外磁场作用下的取向行为, 从而产生宏观磁矩, 表现为具有磁性。由于形状各向异性的影响, Fe_3O_4 纳米颗粒的形状控制被认为是决定其磁性能的一种手段^[21,73]。磁性纳米颗粒的磁性能受多种因素影响, 包括尺寸、结构、表面无序性、形貌等^[20]。 Fe_3O_4 磁性纳米片由于尺寸和表面效应的不同, 具有和块状 Fe_3O_4 不同的磁性能。相比而言, 磁性纳米片的饱和磁化强度一般情况下要低于立方体等形状的磁性纳米粒子。这是因为, 饱和磁化强度既取决于颗粒的大小, 又取决于颗粒的形态。有限尺寸效应主导着单个磁性纳米颗粒的磁性行为, 随着颗粒尺寸的减小, 它们的相关性也在增加^[74]。与此同时, 其具有较高的矫顽力, 这主要是由各向异性所导致的^[75-76]。

随着研究的逐渐深入, 研究人员尝试建立磁性纳米片各向异性与磁性能之间的联系。ZHOU 等^[22]研究发现, 磁性纳米片的磁性尺寸有关, 饱和磁化强度随着厚度的增加而增大。但不同方法制备的磁性纳米片尺寸即使相似, 其磁性也往往不同。这可能是由不均匀的化学成分以及缺乏结晶度导致在纳米片中发生自旋倾斜效应^[73,77-78]。此外, 其他离子掺杂铁氧体可以增强其磁性能, 如锌掺杂 Fe_3O_4 纳米片的饱和磁化强度最高可达 $119 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 其饱和磁化强度与 Fe/Zn 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的物质的量成正比^[31]。与之相反, 磁性纳米片表面有包覆或者改性, 由于表面铁原子自旋倾斜以及片状取向对退磁场 (也称反磁场, 对外加磁场有削弱作用) 的影响使得饱和磁化强度有所降低^[20]。

3 磁性纳米片的功能化应用

随着磁性纳米片制备方法的不断发展, 研究人员逐渐对磁性纳米片应用领域展开相关研究。独特的结构和优异的特性使磁性纳米片在不同领域已经成为重要的应用材料。特别是表面改性、掺杂赋予磁性纳米片新的功能化性质, 不仅拓宽了应用范围, 而且显著提升了应用性能。本文将基于磁性纳米片在磁共振成像、微波吸收、催化剂、电池、吸附净化等应用领域近年来的应用研究工作展开介绍。

3.1 磁共振成像

磁性纳米材料具有优异的磁性能，已广泛用作磁共振成像（MRI）多功能造影剂，特别是氧化铁基磁性纳米粒子具有良好的生物相容性，已经被广泛应用于临床^[79-80]。磁性纳米材料可以缩短附近水质子的纵向弛豫时间（ T_1 ）和横向弛豫时间（ T_2 ），并产生 T_1 和 T_2 对比信号。其中，磁性纳米材料的形状对 T_1 和 T_2 增强效果起着至关重要的作用^[81-82]。磁性纳米片由于具有更大的有效比表面积以及暴露出特殊的基面，可以实现高效的化学交换，因而显著增强 T_1 和 T_2 对比效应，提高造影性能。

ZHOU 等^[22]报道了超顺磁性 Fe_3O_4 纳米片具有显著相互作用的 T_1 和 T_2 对比效应。如图 9 所示，相比于球形纳米颗粒， Fe_3O_4 磁性纳米片更有利于水扩散和化学交换，且有效半径（ R ）远大于具有相似固体体积球体的有效半径（ r ）。首次在分子水平上展示了 T_1 和 T_2 对比效应的相互作用机制，通过调整 Fe_3O_4 纳米片的结构特征实现了造影成像效果的控制。此外，进一步探究磁性纳米颗粒表面结构和各向异性形状对 MRI 中 T_1 和 T_2 弛豫时间缩短效应的影响。特别地，具有富金属表面(111)和(100)晶面的磁性纳米材料促进了与周围质子的化学交换，因此表现出极大的 T_1 弛豫性。与球形粒子相比，各向异性粒子的有效半径更大，对质子的 T_2 弛豫缩短效应更强^[21]。YANG 等^[83]通过锰掺杂合成了 6 种不同形状的磁性纳米颗粒，并揭示了形貌与弛豫率（ T_1/T_2 ）的关系。结果表明，片状结构的锰掺杂磁性粒子更有利于 T_1 成像。

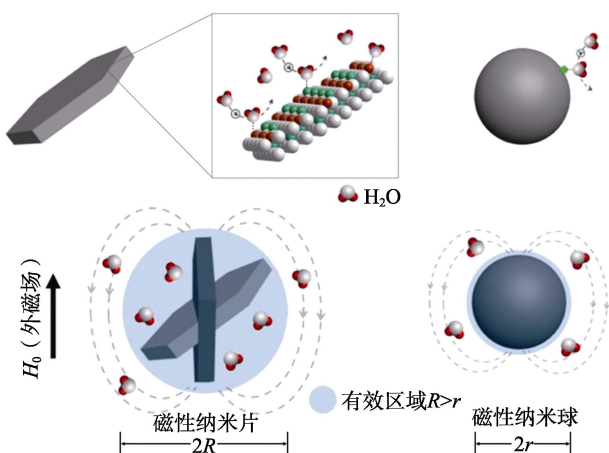


图 9 磁性纳米片与球形纳米颗粒的水质子作用行为以及有效半径对比^[22]

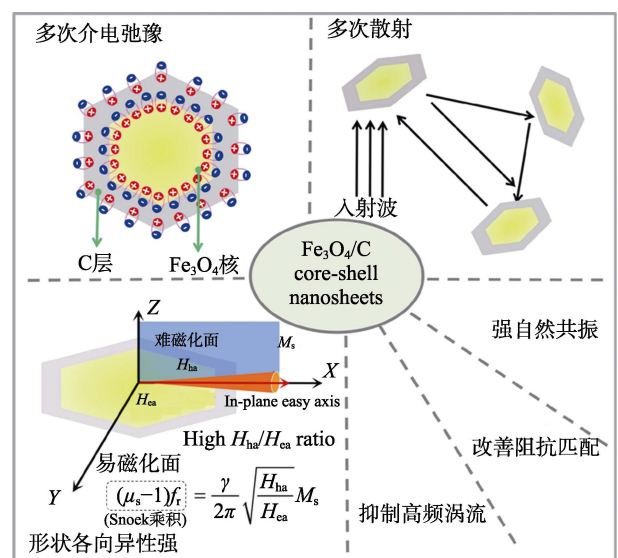
Fig. 9 Water proton exchange and comparison of effective radius between magnetic nanosheets and spherical nanoparticles^[22]

3.2 微波吸收

磁性纳米粒子已被广泛地用作微波吸收剂，以防止日益严重的电磁干扰（EMI）问题^[84-85]。铁氧

体材料表现出优异的性能，磁铁矿作为最简单铁氧化物，具有易于制备、成本低等优点。迄今为止，研究人员制备了不同的磁性纳米结构（如片状、棒状、空心结构等）应用于微波吸收，其中片状结构具有优异的微波吸收性能。这主要归因于其大平面、各向异性和高各向异性场的高渗透性可以调节去磁因子^[86]，以及片状结构赋予它们的高磁共振频率^[87]。另外，片状颗粒会表现出增加的介电常数以增强由大比表面积引起的界面极化^[43]。因而磁性纳米片被认为是最有希望的用于微波吸收的候选者之一。

YANG 等^[40]通过两步化学法制备了不同尺寸的均匀的 Fe_3O_4 纳米片，这些纳米片具有良好的微波吸收性能，在较宽的频带内表现出较宽的有效吸收。由于更好的阻抗匹配，小纳米片表现出比大纳米片更好的微波吸收性能。并进一步制备了嵌有自定向磁性纳米片的超薄还原氧化石墨烯薄膜，以实现高效 EMI 屏蔽。在 2~10 GHz 频率范围内的 EMI 屏蔽效率约为 11.2 dB，比同等条件下制备的纯氧化石墨烯薄膜和氧化石墨烯/球形纳米颗粒杂化膜分别高出约 50%和 72%^[41]。如图 10 所示，LIU 等^[43]合成了单分散的 Fe_3O_4/C 纳米片，由于其高饱和磁化强度（ M_s ），且面外难磁化场（ H_{ha} ）远远大于面内易磁化场（ H_{ea} ）。因此，Snoek 乘积高于 Snoek 极限，这使在更高的频率下获得更高的起始磁导率成为了可能。在形状各向异性 and 界面极化的共同作用下，可以产生多次介电弛豫，增加介电常数损耗。此外，片状结构可以通过多次散射增强吸收。因而， Fe_3O_4/C 纳米片高频下表现出强自然磁共振，改善了阻抗匹配，抑制了高频涡流，增强微波吸收。



μ_s 为静态磁导率； f_r 为共振频率； r 为旋磁比

图 10 碳包覆磁性纳米片电磁波吸收机理示意图^[43]

Fig. 10 Schematic diagram of electromagnetic wave absorption mechanism of carbon coated magnetic nanosheets^[43]

3.3 催化剂

由于催化剂的形态结构与表面活性位点的分布密切相关, 因此形态控制成为提高催化剂活性的有力策略^[57]。二维材料以其活跃的边缘位置效应, 特定的暴露面获得更好的催化性能。磁性纳米片由于其独特的片状结构, 因而具有活性比表面积大、孔隙率高、氧空位丰富等优点, 为构建高性能电催化剂开辟了新的途径^[58]。

如图 11 所示, WANG 等^[57]合成了具有特殊的石墨烯形态和丰富的氧空位的超薄 Fe_3O_4 纳米片。自由基 ($\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$) 生成伴随着非自由基途径 (介导电子转移) 是超薄 Fe_3O_4 纳米片持久性降解有机污染物 (POPs) 的关键机制。富含氧空位的超薄磁性纳米片介导了污染物和氧化剂之间的电子转移, 促进氧化还原循环, 并降低界面电荷转移的能垒, 从而提高铁基催化剂的活性。YING 等^[58]将具有富集氧空位的多孔 Fe_3O_4 纳米片应用于电催化氮还原反应 (NRR)。结果表明, 多孔磁性纳米片对 NRR 表现出较好的电催化性能。与可逆氢电极相比, 在 0.1 V 下, NH_3 的产率高达 $12.09 \mu\text{g}/(\text{h}\cdot\text{mg}_{\text{cat}})$, 法拉第效率高达 34.38%。

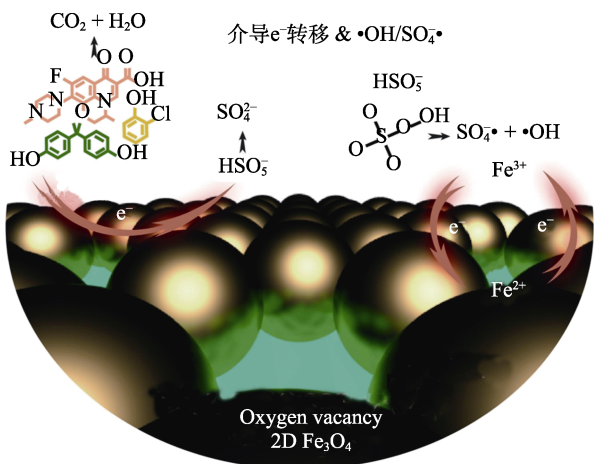


图 11 含富氧空位的超薄二维磁性纳米片上的高级氧化反应机理示意图^[57]

Fig. 11 Schematic diagram of advanced oxidation reaction mechanism on ultrathin 2D magnetic nanosheets with enriched oxygen vacancies^[57]

3.4 电池

磁铁矿因理论容量大、电子电导率高、成本低和安全性好等特点被广泛认为是锂离子电池最有前途的电极材料之一。然而, 在转换反应过程中由于动力学限制、团聚和体积膨胀等原因使循环稳定性差, 严重阻碍了其实际应用^[88]。针对这一难题, 具有大比表面积和丰富的活性位点的磁性纳米片有利于获得高比容量和稳定的倍率性能, 从而有利于电子和锂离子的转运^[89]。此外, 将磁性纳米片与碳质

材料结合也可以增加活性材料的电导率, 而且还抑制了颗粒聚集, 提高了库仑效率^[90]。因而, 研究人员常采用高温还原法制备碳包覆的磁性纳米片, 用于构建高性能锂电池的电极材料。

WAN 等^[37]采用碳包覆的 Fe_3O_4 纳米片构建锂电池的负极材料, 与表面裸露的 Fe_2O_3 纳米片相比, 其初始可逆容量, 初始库仑效率、循环稳定性和倍率性能显著提高。GAO 等^[42]通过一种简单的一锅法制备的具有碳包覆杂化结构 Fe_3O_4 纳米片复合材料, 其具有比容量高、循环稳定性好和倍率性能好等优异的储锂性能。在电流密度为 200 mA/g 的 120 次循环中表现出 1232 mA·h/g 的高可逆容量以及显著的倍率性能。如图 12 所示, HUANG 等^[53]制备了一种新型分层多孔碳 Fe_3O_4 纳米片复合材料作为锂离子电池的负极材料。在锂化过程中, 厚碳壳限制了颗粒级的向外膨胀, 锂脱嵌后, 嵌入磁性纳米片的中空碳球会恢复原来的形态。独特的内向锂离子呼吸设计有助于保持结构完整性, 并确保颗粒间和颗粒内的良好接触。该材料具有优越的结构稳定性, 提高了电导率, 表现出优异的倍率性能和较长的循环寿命。

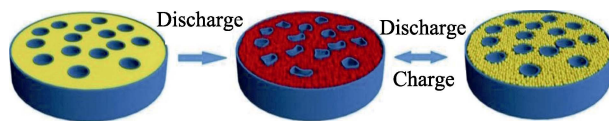


图 12 分层多孔磁性纳米片在电化学循环过程中向内吸入锂的形态变化示意图^[53]

Fig. 12 Schematic diagram of inward Li-breathing morphological changes in porous carbon layered magnetic nanosheets during electrochemical cycling^[53]

3.5 吸附净化

由于具有高比表面积、优异的反应活性和丰富的吸附位点等特性, 纳米结构吸附剂受到越来越多的关注^[91-92]。磁性纳米片的片状结构使其具有更大的比表面积以及更多的吸附位点, 特别是其具有超顺磁性或铁磁性, 可以通过外磁场容易分离, 方便回收再利用。此外, 通过结构优化或表面改性, 不仅可以显著提升磁性纳米片的分散性能, 还可以针对不同的应用场景赋予其不同的吸附性能。例如: 将二氧化钛纳米颗粒与磁性纳米片结合起来可以增强光催化活性和吸附能力, 实现高性能吸附处理。

ZHAO 等^[26]制备了 MnO_2 包覆的 Fe_3O_4 纳米片, 将其用于水中砷离子的吸附, 该纳米片具有适合分子吸附的大比表面积, MnO_2 增强了对亚砷酸盐的吸附能力, 可以实现从水中高效去除砷离子。WANG 等^[55]制备的单晶 Fe_3O_4 纳米片的表面充满凹槽且分布均匀。由于独特的结构和多孔形态, 其表现出良

好的吸收太阳能和吸收有机污染物的能力，可用于水质净化。如图 13 所示，DENG 等^[44]制备 TiO₂ 纳米颗粒固定在 Fe₃O₄ 磁性纳米片二元复合材料上，显著提高了亚硝酸盐的光催化氧化性能和对砷的吸

附能力。通过简单的紫外光照射，复合材料可以有效地将 As(III) 氧化为 As(V)，且在 pH 范围为 3~9 内表现出良好的吸附能力，并在 5 次再生循环后仍保持较高的去除率。

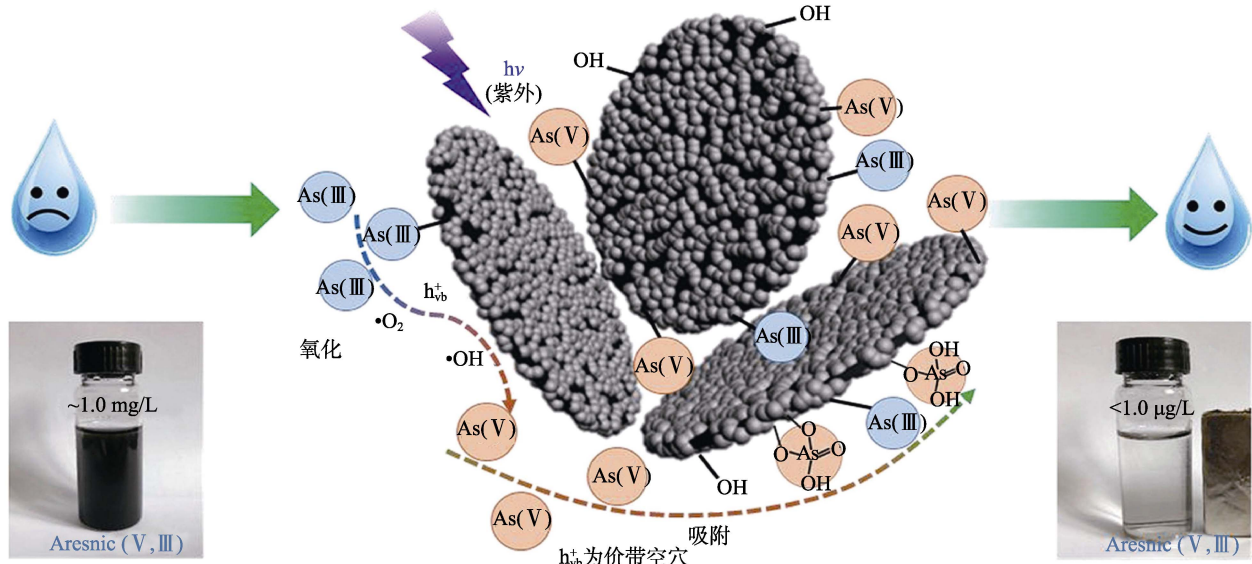


图 13 UV-辅助 Fe₃O₄@TiO₂ 磁性纳米片去除 As(III) 的机理示意图^[44]

Fig. 13 Schematic diagram of mechanisms about As(III) removal with UV-assisted by Fe₃O₄@TiO₂ magnetic nanosheets^[44]

3.6 其他应用领域

磁性纳米片在其他领域也具有巨大的应用潜力。通过调控表面基团，可赋予磁性纳米片不同的性质，从而拓宽应用范围。目前，已有多篇综述介绍了磁性纳米颗粒功能化改性及应用，这些改性方法以及应用场景同样适用于磁性纳米片^[93-95]。特别地，基于磁性纳米片特殊的结构和优异的性质，应用性能和效果往往会更加令人满意。

等^[97]将 Fe₃O₄ 纳米片应用于肿瘤治疗领域，由于其光热和化学动力学的协同作用，智能响应镁基磁性纳米片植入物，在体内外均表现出优异的抗肿瘤性能。如图 14 所示，ZHANG 等^[98]采用界面保护法合成了 Janus 磁性纳米片，基于其优异的性能，Janus 磁性纳米片对多种非极性和极性溶剂均具有强大的乳化能力。这种新型磁性固体乳化剂的设计和合成有助于为界面催化和石油工业等多种体系提供新的乳化策略。

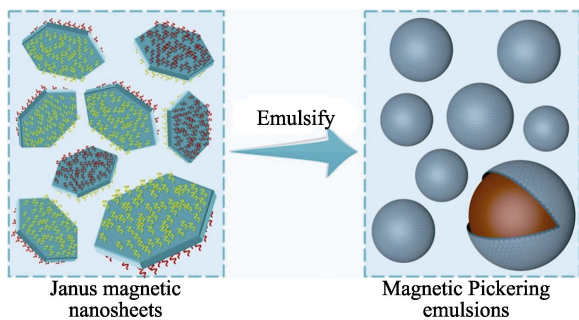


图 14 Janus 磁性纳米片稳定 Pickering 乳液示意图^[98]

Fig. 14 Schematic diagram of Janus magnetic nanosheets stabilized Pickering emulsions^[98]

LIU 等^[30]通过外磁场取向制备了垂直超顺磁性 Fe₃O₄ 纳米片与海藻酸钠基质的杂化膜。垂直排列的 Fe₃O₄ 纳米片在杂化膜中构建了高效的渗透剂传输界面区域，缩短了分子扩散途径，具有较好的乙醇脱水性能。XU 等^[96]首次在掺镨光纤激光器 (YDFL) 中，采用 Fe₃O₄ 纳米片作为可饱和吸收体，实现了锁模操作，拓展了磁流体在 YDFL 中的应用。DU

4 结束语与展望

国内外研究人员针对磁性纳米片的制备及功能化应用开展了大量的研究，可以发现，基于磁性纳米片比表面积大、界面活性高、环境友好、磁响应性特殊等诸多优点，其在各个领域具有广阔的应用前景。虽然磁性纳米片的应用领域及效果十分引人注目，但是依旧存在一些问题需要解决或优化，未来仍然需要克服一些挑战：(1) 如何寻找简单、高效的制备方法，是解决磁性纳米片工业化应用的关键问题。众多制备方法中，沉淀法是工业化生产的最优选项，研究该方法规模化制备具有极大意义。作为一种经典的制备方法，其具有条件温和、操作简单、成本低廉等优点，但晶体成核后形貌控制难等问题阻碍了该方法工业化生产和应用效果。特别是放大实验后，反应过程中传热、传质更加难以控制，因而产物质量也增加了更多的不确定性。在未来研

究中, 着重研究操作简单、条件温和、低成本、高质量、可以规模化应用于工业生产的制备方法, 这是磁性纳米片在各个应用领域进一步发展的基础; (2) 制约磁性纳米片可控制备的一个最主要原因就是反应过程机理认识不清, 尽管部分学者提出了一些反应机理, 解释了成片的机制。但磁性纳米片形貌调控的深层机理仍不明了, 在后续的研究中应着重研究形貌调控深层机理, 明确反应条件与其形貌调控的构效关系, 为规模化可控制备奠定理论基础; (3) 磁性纳米片具有理论容量大、电子电导率高、成本低和安全性好等特点, 使其在电极材料等新能源行业具有巨大前景。但作为负极材料使用时, 结构不稳定等问题制约了磁性纳米片的开发和应用。表面包覆和结构设计是提升磁性纳米片应用性能的重要研究方向, 特别是双碳背景下, 多种材料的掺杂与复合对提升电池循环稳定性是十分必要的; (4) 磁性纳米片高各向异性场的高渗透性、高磁共振频率等特性使其具有优异的微波吸收性能。但是, 吸波性能受微观结构和材料体系的影响较大, 通过对磁性纳米片尺寸和结构的设计以获得更好的吸波性能, 是未来发展的一个重要方向。同时, 进一步提高其抗氧化、抗酸解能力, 也是一个需要继续深入研究的课题; (5) 由于磁性纳米片优异的磁性能、低毒性、良好的生物相容性等特点, 其广泛用作 MRI 的多功能造影剂, 同时该技术也相对成熟。基于其优异的性能, 进一步探究其在靶向治疗、肿瘤免疫和热磁疗等医用领域的应用, 特别是集上述功能于一体的复合制剂, 这可能为肿瘤患者治疗提供新策略。

参考文献:

- [1] XUE F F, ZHU S T, TIAN Q W, *et al.* Macrophage-mediated delivery of magnetic nanoparticles for enhanced magnetic resonance imaging and magnetothermal therapy of solid tumors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 629: 554-562.
- [2] ZARE M, SARKATI M N. Chitosan-functionalized Fe_3O_4 nanoparticles as an excellent biocompatible nanocarrier for silymarin delivery[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(10): 4094-4100.
- [3] BINAYMOTLAGH R, HAGHIGHI F H, ABOUTALEBI F, *et al.* Selective chemotherapy and imaging of colorectal and breast cancer cells by a modified MUC-1 aptamer conjugated to a poly(ethylene glycol)-dimethacrylate coated Fe_3O_4 -AuNCs nanocomposite[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(1): 238-248.
- [4] LIU J, WANG H J, LI X C, *et al.* Recyclable magnetic graphene oxide for rapid and efficient demulsification of crude oil-in-water emulsion[J]. *Fuel*, 2017, 189: 79-87.
- [5] JAVADIAN S, KHALILIFARD M, SADRPOOR S M. Functionalized graphene oxide with core-shell of Fe_3O_4 @oleic acid nanospheres as a recyclable demulsifier for effective removal of emulsified oil from oily wastewater[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 32: 100961.
- [6] GÁLVEZ-VERGARA A, FRESCO-CALA B, CÁRDENAS S. Switchable Pickering emulsions stabilized by polystyrene-modified magnetic nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 606: 125462.
- [7] HAJDU V, MURANSZKY G, PREKOB A, *et al.* Palladium decorated nickel and zinc ferrite spinel nanoparticles applied in aniline synthesis-development of magnetic catalysts[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 19: 3624-3633.
- [8] JAHANI G, MALMIR M, HERAVI M M. Catalytic oxidation of alcohols over a nitrogen-and sulfur-doped graphitic carbon dot-modified magnetic nanocomposite[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(5): 2010-2022.
- [9] LIU L H (柳利花), ZHANG P B (张萍波), FAN M M (范明明), *et al.* Catalytic performance of magnetic $(\text{CaO-MgO})/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ solid base catalyst for preparation of glycerol carbonate from glycerol[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(3): 307-312.
- [10] ALGAMDI M, ALSHAHRANI A, ALSUHYBANI M. Chitosan grafted tetracarboxylic functionalized magnetic nanoparticles for removal of Pb(II) from an aqueous environment[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 225: 1517-1528.
- [11] SARAVANAN A, KUMAR P, GOVARTHANAN M, *et al.* Adsorption characteristics of magnetic nanoparticles coated mixed fungal biomass for toxic Cr(VI) ions in aquatic environment[J]. *Chemosphere*, 2021, 267: 129226.
- [12] REN K K (任凯文), WANG Y X (王雨昕), MA J C (马建超). Fe_3O_4 @SPC as catalyst for Fenton-like oxidative degradation of phenol[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(6): 1242-1249.
- [13] ZHANG W D, XIAO H M, ZHU L P, *et al.* Template-free solvothermal synthesis and magnetic properties of novel single-crystalline magnetite nanoplates[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 477: 736-738.
- [14] LI C H, WEI R X, XU Y M, *et al.* Synthesis of hexagonal and triangular Fe_3O_4 nanosheets via seed-mediated solvothermal growth[J]. *Nano Research*, 2015, 7(4): 536-543.
- [15] ZHANG Q, CHEN R, GONG J Y, *et al.* Single-crystalline Fe_3O_4 nanosheets: Facile sonochemical synthesis, evaluation and magnetic properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 577: 528-532.
- [16] REYES-REYES M, ÁVILA-NIÑO J A, LÓPEZ-SANDOVAL R, *et al.* Thermal stability of magnetite hexagonal nanoflakes coated with carbon layers[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49(13): 135301.
- [17] REYES-REYES M, HERNÁNDEZ-ARRIAGA D, LÓPEZ-SANDOVAL R. Carbon-coated hexagonal magnetite nanoflakes production by spray CVD of alcohols in mixture with water[J]. *Materials Research Express*, 2014, 1(4): 045607.
- [18] LAKSHMI N V, TAMBE P, PANDA B, *et al.* Surface modified iron oxide (Fe_3O_4) nanosheets reinforced PVDF nanocomposites: Influence on morphology, thermal and magnetic properties[J]. *Plastics Rubber and Composites*, 2022, 51(4): 205-216.
- [19] FAN N, MA X C, LIU X Z, *et al.* The formation of a layer of Fe_3O_4 nanoplates between two carbon films[J]. *Carbon*, 2007, 45(9): 1839-1846.
- [20] CHEN L Y, ZHAO C L, ZHOU Y, *et al.* Controlled synthesis of Fe_3O_4 nanosheets via one-step pyrolysis of EDTA ferric sodium salt [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 504(2): L46-L50.
- [21] ZHOU Z J, ZHU X L, WU D J, *et al.* Anisotropic shaped iron oxide nanostructures: Controlled synthesis and proton relaxation shortening effects[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(9): 3505-3515.
- [22] ZHOU Z J, ZHAO Z H, ZHANG H, *et al.* Interplay between longitudinal and transverse contrasts in Fe_3O_4 nanoplates with (111) exposed surfaces[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 7976-7985.
- [23] LIU X, CAO K Y, CHEN Y Z, *et al.* Shape-dependent magnetic and microwave absorption properties of iron oxide nanocrystals[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 192: 339-348.
- [24] CHEN L, XU X T, WAN L J, *et al.* Carbon-incorporated Fe_3O_4 nanoflakes: High-performance faradaic materials for hybrid capacitive

- deionization and supercapacitors[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(8): 3480-3488.
- [25] LU J, JIAO X, JIAO X L, *et al.* Solvothermal synthesis and characterization of Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ nanoplates[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(10): 4012-4017.
- [26] ZHAO Z W, LIU J, CUI F Y, *et al.* One pot synthesis of tunable Fe₃O₄-MnO₂ core-shell nanoplates and their applications for water purification[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(18): 9052-9057.
- [27] ZOU G F, XIONG K, JIANG C L, *et al.* Magnetic Fe₃O₄ nanodisc synthesis on a large scale *via* a surfactant-assisted process[J]. *Nanotechnology*, 2005, 16(9): 1584-1588.
- [28] ZHUANG L, ZHANG W, ZHAO Y X, *et al.* Preparation and characterization of Fe₃O₄ particles with novel nanosheets morphology and magnetochromatic property by a modified solvothermal method[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 9320.
- [29] GUO C, WANG L L, ZHU Y C, *et al.* Fe₃O₄ nanoflakes in an N-doped carbon matrix as high-performance anodes for lithium ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(22): 10123-10129.
- [30] LIU Y, PAN F S, WANG M D, *et al.* Vertically oriented Fe₃O₄ nanoflakes within hybrid membranes for efficient water/ethanol separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 620: 118916.
- [31] ZHU J, NAN Z D. Zn-doped Fe₃O₄ nanosheet formation induced by EDA with high magnetization and an investigation of the formation mechanism[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(17): 9612-9620.
- [32] LIU X D, DUAN X C, QIN Q, *et al.* Ionic liquid-assisted solvothermal synthesis of oriented self-assembled Fe₃O₄ nanoparticles into monodisperse nanoflakes[J]. *Crystengcomm*, 2013, 15(17): 3284-3287.
- [33] LIU X G, OR S W, LEUNG C M, *et al.* Microwave complex permeability of Fe₃O₄ nanoflake composites with and without magnetic field-induced rotational orientation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(17): 173117.
- [34] KAMEI Y, WAKAYAMA K, MAKINOSE Y, *et al.* Syntheses of iron oxide nanoplates by hydrothermal treatment of iron-oleate precursor and their magnetization reversal[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2017, 223: 70-75.
- [35] CHEN L Q, ZHOU Q, XIONG Q F, *et al.* Shape-evolution and growth mechanism of Fe₃O₄ polyhedrons[J]. *Advances in Materials Science & Engineering*, 2015, 2015: 1-7.
- [36] LI W J, YAO X Z, GUO Z, *et al.* Fe₃O₄ with novel nanoplate-stacked structure: Surfactant-free hydrothermal synthesis and application in detection of heavy metal ions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 749: 75-82.
- [37] WAN Y H, SHI X Q, XIA H, *et al.* Synthesis and characterization of carbon-coated Fe₃O₄ nanoflakes as anode material for lithium ion batteries[J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(11): 4791-4796.
- [38] YANG Y, LIU X L, LV Y B, *et al.* Orientation mediated enhancement on magnetic hyperthermia of Fe₃O₄ nanodisc[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 25(5): 812-820.
- [39] YANG Y, YANG Y, XIAO W, *et al.* Shape-dependent microwave permeability of Fe₃O₄ nanoparticles: A combined experimental and theoretical study[J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(26): 265704.
- [40] YANG Y, LI M, WU Y P, *et al.* Size-dependent microwave absorption properties of Fe₃O₄ nanodiscs[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(30): 25444-25448.
- [41] YANG Y, LI M, WU Y P, *et al.* Nanoscaled self-alignment of Fe₃O₄ nanodiscs in ultrathin rGO films with engineered conductivity for electromagnetic interference shielding[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(35): 15989-15998.
- [42] GAO G X, LU S Y, DONG B T, *et al.* One-pot synthesis of carbon coated Fe₃O₄ nanosheets with superior lithium storage capability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(8): 4716-4721.
- [43] LIU Y, FU Y W, LIU L, *et al.* Low-cost carbothermal reduction preparation of monodisperse Fe₃O₄/C core-shell nanosheets for improved microwave absorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(19): 16511-16520.
- [44] DENG M, WU X D, ZHU A M, *et al.* Well-dispersed TiO₂ nanoparticles anchored on Fe₃O₄ magnetic nanosheets for efficient arsenic removal [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 237: 63-74.
- [45] ELAKKIYA R, MATHANKUMAR S, MADURAIVEERAN G. Design of transition metal oxides nanosheets for the direct electrocatalytic oxidation of glucose[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 269: 124770.
- [46] CHENG J P, MA R, SHI D, *et al.* Rapid growth of magnetite nanoplates by ultrasonic irradiation at low temperature[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 18(5): 1038-1042.
- [47] CHENG J P, MA R, CHEN X, *et al.* Effect of ferric ions on the morphology and size of magnetite nanocrystals synthesized by ultrasonic irradiation[J]. *Crystal Research & Technology*, 2011, 46(7): 723-730.
- [48] ZHOU H F, YI R, LI J H, *et al.* Microwave-assisted synthesis and characterization of hexagonal Fe₃O₄ nanoplates[J]. *Solid State Sciences*, 2010, 12(1): 99-104.
- [49] ZHANG F F, YANG Z H, YIN T H, *et al.* Simple and facile synthesis of magnetic nanosheets by improved precipitation method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 922: 166305.
- [50] ŠUTKA A, LAGZDINA S, JUHNEVICA I, *et al.* Precipitation synthesis of magnetite Fe₃O₄ nanoflakes[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7): 11437-11440.
- [51] HOINKIS N, LUTZ H, LU H, *et al.* Assembly of iron oxide nanosheets at the air-water interface by leucine-histidine peptides[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(45): 27965-27968.
- [52] YIN C J, GONG C H, CHU J W, *et al.* Ultrabroadband photodetectors up to 10.6 μ m based on 2D Fe₃O₄ nanosheets[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(25): 202237.
- [53] HUANG S, ZHANG J W, YANG L, *et al.* Inward lithium-ion breathing of hollow carbon spheres-encapsulated Fe₃O₄@C nanodisc with superior lithium ion storage performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 800: 16-22.
- [54] SUN D H, SUN D X, HAO Y. Controlled synthesis of Fe₃O₄ nanosheets *via* P123 micelle template[J]. *Materials Science Forum*, 2010, 663/664/665: 1125-1128.
- [55] WANG X Y, LIAO Y L, ZHANG H W, *et al.* Low temperature-derived 3D hexagonal crystalline Fe₃O₄ nanoplates for water purification[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(4): 3644-3651.
- [56] HU D W, WANG Y M. Preparation of hexagonal Fe₃O₄ nanometer particles *via* weakly magnetic field assisted oxidation co-precipitation[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 418/419/420: 286-292.
- [57] WANG W X, LIU Y, YUE Y F. The confined interlayer growth of ultrathin two-dimensional Fe₃O₄ nanosheets with enriched oxygen vacancies for peroxy monosulfate activation[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(17): 11256-11265.
- [58] YING H, CHEN T T, ZHANG C Y, *et al.* Regeneration of porous Fe₃O₄ nanosheets from deep eutectic solvent for high-performance electrocatalytic nitrogen reduction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 602: 64-72.
- [59] MA M, ZHANG Y, GUO Z, *et al.* Facile synthesis of ultrathin magnetic iron oxide nanoplates by Schikorr reaction[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8: 1-7.
- [60] LAMER V K, DINEGAR R H. Nucleation rate and the kinetic of particle growth[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1950, 72: 4847-4854.
- [61] REISS H. The growth of uniform colloidal dispersions[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1951, 19(4): 482-487.
- [62] MURRAY C B, NORRIS D J, BAWENDI M G. Synthesis and

- characterization of nearly monodisperse CdE (E=sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(19): 8706-8715.
- [63] HUO Y, XIU S J, MENG L Y, *et al.* Solvothermal synthesis and applications of micro/nano carbons: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138572.
- [64] LUQUE DE CASTRO M D, PRIEGO-CAPOTE F. Ultrasound-assisted crystallization[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14(6): 717-724.
- [65] CHAI H F, LI Y, LUO Y F, *et al.* Investigation on isopropanol sensing properties of LnFeO₃ (Ln = Nd, Dy, Er) perovskite materials synthesized by microwave-assisted hydrothermal method[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 601: 154292.
- [66] SURINWONG S, RUJIWATRA A. Ultrasonic cavitation assisted solvothermal synthesis of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles[J]. *Particuology*, 2013, 11(5): 588-593.
- [67] BAZYLINSKI D, FRANKEL R. Magnetosome formation in prokaryotes[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2004, 2: 217-230.
- [68] CHENG J P, MA R, SHI D, *et al.* Rapid growth of magnetite nanoplates by ultrasonic irradiation at low temperature[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 18(5): 1038-1042.
- [69] FAIVRE D, SCHÜLER D. Magnetotactic bacteria and magnetosomes [J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(11): 4875-4898.
- [70] LEE S M, CHO S N, CHEON J. Anisotropic shape control of colloidal inorganic nanocrystals[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15: 441-444.
- [71] LI Z H, MA Y R, QI L M. Controlled synthesis of Mn_xFe_{1-x}O concave nanocubes and highly branched cubic mesocrystals[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16: 600-608.
- [72] PUNTES V F, ZANCHET D, ERDONMEZ C K, *et al.* Synthesis of hcp-Co nanodisks[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2002, 124: 12874-12880.
- [73] BAAZIZ W, PICHON B P, FLEUTOT S, *et al.* Magnetic iron oxide nanoparticles: Reproducible tuning of the size and nanosized-dependent composition, defects, and spin canting[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118: 3795-3810.
- [74] BATLLE X, LABARTA A. Finite-size effects in fine particles: Magnetic and transport properties[J]. *Journal of Physical D: Applied Physics*, 2002, 35: R15-R42.
- [75] DIMITROV D A, WYSIN G M. Effects of surface anisotropy on hysteresis in fine magnetic particles[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(5): 3077-3084.
- [76] KODAMA R H, BERKOWITZ A E. Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(9): 6321-6336.
- [77] VICHERY C, MAURIN I, BONVILLE P, *et al.* Influence of protected annealing on the magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 16311-16318.
- [78] MARTINEZ B, ROIG A, MOLINS E. Magnetic characterization of γ -Fe₂O₃ nanoparticles fabricated by aerosol pyrolysis[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(6): 3256-3262.
- [79] WU L H, MENDOZA-GARCIA A, LI Q, *et al.* Organic phase syntheses of magnetic nanoparticles and their applications[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(18): 10473-10512.
- [80] LING D, LEE N, HYEON T. Chemical synthesis and assembly of uniformly sized iron oxide nanoparticles for medical applications[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(5): 1276-1285.
- [81] SMITH B R, GAMBHIR S S. Nanomaterials for *in vivo* imaging[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(3): 901-986.
- [82] LEE N, YOO D, LING D, *et al.* Iron oxide based nanoparticles for multimodal imaging and magnetoresponsive therapy[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(19): 10637-10689.
- [83] YANG L J, WANG Z Y, MA L C, *et al.* The roles of morphology on the relaxation rates of magnetic nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 4605-4614.
- [84] SINGH K, OHLAN A, PHAM V H, *et al.* Nanostructured graphene/Fe₃O₄ incorporated polyaniline as a high performance shield against electromagnetic pollution[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(6): 2411-2420.
- [85] CAO M S, YANG J, SONG W L, *et al.* Ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube vs polyaniline/ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube multiheterostructures for highly effective microwave absorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(12): 6949-6956.
- [86] YANG R B, LIANG W F. Microwave properties of high-aspect-ratio carbonyl iron/epoxy absorbers[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(7): 07A311.
- [87] ZHAO D L, LI X, SHEN Z M. Preparation and electromagnetic and microwave absorbing properties of Fe-filled carbon nanotubes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 471(1/2): 457-460.
- [88] TUCEK J, KEMP K C, KIM K S, *et al.* Iron-oxide-supported nanocarbon in lithium-ion batteries, medical, catalytic, and environmental applications[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 7571-7612.
- [89] LIU D Q, WANG X, WANG X B, *et al.* Ultrathin nanoporous Fe₃O₄-carbon nanosheets with enhanced supercapacitor performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(6): 1952-1955.
- [90] LIM B, JIN J, YOO J, *et al.* Fe₃O₄ nanosphere@microporous organic networks: Enhanced anode performances in lithium ion batteries through carbonization[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(57): 7723-7726.
- [91] WONG W W, WONG H Y, BADRUZZAMAN A B M, *et al.* Recent advances in exploitation of nanomaterial for arsenic removal from water: A review[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(4): 042001.
- [92] LATA S, SAMADDER S R. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 166: 387-406.
- [93] LIU S X, YU B, WANG S, *et al.* Preparation, surface functionalization and application of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 281: 102165.
- [94] ADEWUNMI A A, KAMAL M S, SOLLING T I. Application of magnetic nanoparticles in demulsification: A review on synthesis, performance, recyclability, and challenges[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 196: 107680.
- [95] ABD ELRAHMAN A A, MANSOUR F R. Targeted magnetic iron oxide nanoparticles: Preparation, functionalization and biomedical application[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 52: 702-712.
- [96] XU D J, ZHANG H W, PENG J Y, *et al.* Passively mode-locked ytterbium-doped fiber laser based on Fe₃O₄ nanosheets saturable absorber[J]. *Photonics*, 2022, 9(5): 306.
- [97] DU H H, ZHANG D D, XU R, *et al.* Ferric oxide nanosheet-engineered Mg alloy for synergetic osteosarcoma photothermal/chemodynamic therapy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 138: 203-213.
- [98] ZHANG F F, YANG Z H, YIN T H, *et al.* Study of Pickering emulsions stabilized by Janus magnetic nanosheets[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 654: 130194.