

Lu₂O₃ 纳米线阵列的超声辅助溶胶-凝胶模板法制备与表征

胡亚华^{1,2}, 顾 牡¹, 张致远¹, 刘小林¹, 黄世明¹, 刘 波¹, 张娟楠¹

(1. 同济大学 物理科学与工程学院, 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092; 2. 嘉兴学院 南湖学院, 嘉兴 314001)

摘 要: 采用超声辅助的溶胶-凝胶阳极氧化铝(AAO)模板法制备 Lu₂O₃ 纳米线阵列。通过 X 射线衍射谱(XRD)、能量色散 X 射线谱(EDX)、扫描以及透射电镜(SEM 及 TEM)对纳米线阵列的晶体结构和形貌进行表征。结果显示: Lu₂O₃ 纳米线阵列的晶相呈纯立方相 Lu₂O₃ 多晶结构; 纳米线形貌完整、取向一致、粗细均匀, 直径约 200 nm。与简单浸泡法相比, 采用的超声辅助技术可有效提高 Lu₂O₃ 在 AAO 孔道内的填充度, 填充度接近 100%。该方法具有工艺简单、成本低廉、填充度高、重复性好等特点, 不仅可实现大面积 Lu₂O₃ 纳米线阵列的制备, 而且还可推广到其他材料的纳米线阵列制备。

关 键 词: 超声辅助; 溶胶-凝胶法; AAO 模板; Lu₂O₃ 纳米线阵列

中图分类号: O614 文献标识码: A

Fabrication and Characterization of Lu₂O₃ Nanowire Arrays by Sol-Gel Template Method Assisted with Ultrasonic Treatment

HU Ya-Hua^{1,2}, GU Mu¹, ZHANG Zhi-Yuan¹, LIU Xiao-Lin¹, HUANG Shi-Ming¹, LIU Bo¹, ZHANG Juan-Nan¹

(1. Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Material & Technology, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. College of Nanhu, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

Abstract: Lu₂O₃ nanowire arrays were fabricated by a Sol-Gel anodic aluminum oxide (AAO) template method assisted with ultrasonic treatment. The structure and morphology of Lu₂O₃ nanowire arrays were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), Energy disperse X-ray spectroscopy (EDX), and transmission electron microscope (TEM). The results indicate that the as-prepared nanowire arrays consist of cubic structure of polycrystalline Lu₂O₃. The Lu₂O₃ nanowires are parallel to each other and quite uniform in diameter of about 200 nm. The formation mechanism of nanowires is also explored here. It is found that it is easy to evolve Lu₂O₃ into bamboo-like nanotubes without ultrasonic treatment. Compared with traditional Sol-Gel template method, a good filling of Lu₂O₃ nanowires embedded in the AAO template can be obtained by improved ultrasonic-assisted technique. Ultrasonic treatment is useful to prepare for other nanowire arrays of different materials.

Key words: ultrasonic treatment; Sol-Gel; AAO template; Lu₂O₃ nanowire arrays

近年来, 一维纳米材料因其独特的光学、电学、磁学和力学性能, 已在催化、生物制药、光电传感器和微电子器件等方面表现出广阔的应用前景^[1-2],

制备和合成各种一维纳米材料也已成为研究热点之一^[3]。在合成一维纳米材料的各种方法中, 模板法由于能较为方便地调控纳米线的排列和尺寸等, 被广

收稿日期: 2016-01-09; 收到修改稿日期: 2016-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(11475128, 11375129, 11475127)

National Natural Science Foundation of China (11475128, 11375129, 11475127)

作者简介: 胡亚华(1979-), 男, 博士研究生. E-mail: 79hua@tongji.edu.cn

通讯作者: 顾 牡, 教授. E-mail: mgu@tongji.edu.cn

泛用于各种纳米线、纳米管或其阵列的制备^[4-5]。

常用的模板包括碳纳米管、聚合物模板和阳极氧化铝(anodic aluminum oxide, AAO)模板, 其中 AAO 模板具有孔洞取向一致, 孔径大小均匀和可调, 成为组装纳米线或其阵列较为理想的模板^[6-7]。利用 AAO 模板合成纳米线或其阵列技术又包括化学聚合法^[8]、电化学沉积法^[9]、化学沉积法^[10]、化学气相沉积法^[11]、脉冲激光沉积^[12]、溶胶-凝胶法^[13]等。溶胶-凝胶法是将 AAO 模板浸入制备好的溶胶中, 待溶胶粒子附着在 AAO 模板的孔壁上, 然后经过热处理就可以得到相应的纳米线、纳米管或其阵列^[4]。该方法具有制备温度低、易掺杂和设备简单等优点, 已在 ZnO ^[14]、 TiO_2 ^[15]、 SiO_2 ^[16]、 SnO_2 ^[17]、 Fe_2O_3 ^[18]、 CoFe_2O_4 ^[19]等一维纳米材料的制备中得到广泛应用。

一维稀土氧化物纳米材料因其特异的线度和形貌以及独特的 4f 电子结构, 而在光电器件、催化等领域应用潜力巨大^[20-23]。谢兆雄小组^[21]通过溶胶-凝胶模板法制备了 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 等十种稀土氧化物的纳米管。他们将 AAO 模板直接浸泡在一定浓度的溶胶中, 在毛细作用下溶胶进入 AAO 模板孔道内, 在干燥和退火过程中孔道内的溶胶产生气体使得制备的纳米管形成竹节状结构。由于毛细力是促使溶胶进入 AAO 模板孔道的唯一驱动力, 浓度较高的溶胶就难以进入 AAO 模板孔道, 较难形成致密的纳米线。张吉林等^[24]也利用溶胶-凝胶模板法制备了 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 纳米线, 但由于溶胶浓度的限制, 所制备的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 纳米线比较疏松。最近, 曲晓飞等^[25]在溶胶-凝胶模板法的基础上, 辅以压力渗透制备了 Nd_2O_3 纳米线, 他们利用浸渍过程中毛细力和溶液静压力的双重作用有效地提高了 AAO 模板的填充速率和填充度, 但由于采用的是 AAO 模板的单面浸润, 所制备的 Nd_2O_3 纳米线在模板孔道的浸润端较好, 纳米线的长度最长只有几微米。本工作在直接浸泡的溶胶-凝胶模板法的基础上增加了超声辅助工艺, 超声浸泡处理可以有效提高 AAO 模板孔道内的填充度, 通过超声辅助的溶胶-凝胶法可以制备出高度有序、连续和致密的一维 Lu_2O_3 纳米线阵列, 并对获得的 Lu_2O_3 纳米线阵列的结构和形貌进行了表征。

1 实验方法

1.1 Lu_2O_3 纳米线阵列的制备

实验所用的原料为硝酸镨($\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 上海帝阳化工有限公司)和一水合柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 国药集团化学试剂有限公司), 试剂纯度均为分析

纯; 所用氧化铝模板(AAO, 上海上木科技有限公司)的厚度为 60 μm , 孔径为 200 nm, 孔壁厚为 250 nm, 孔密度约为 $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$, 孔洞内壁光滑, 取向彼此平行, 在模板表面的排列近似呈蜂窝状正六边形单元结构。

称取 0.005 mol 硝酸镨, 经磁力搅拌将其溶于 10 mL 去离子水中, 形成溶液 A; 称取 0.005 mol 柠檬酸, 经磁力搅拌将其溶于 10 mL 的去离子水中, 形成溶液 B; 将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中, 形成混合溶液。该溶液在 60℃ 条件下磁力搅拌 1 h, 用氨水调节 pH 至 5~6 之间; 继续加热蒸发溶液中的水分, 待溶液变成水溶胶时, 将清洗和干燥过的 AAO 模板浸入其中, 并在 60℃ 水浴条件下保温 2 h。取出 AAO 模板, 擦去表面的溶胶, 在 80℃ 下干燥 1 h 后, 放入马弗炉中升温到 800℃ 退火 2 h。超声辅助处理的样品只需在 AAO 模板浸泡过程中, 每间隔 30 min 取出超声 10 min 即可, 其他实验条件相同。

1.2 Lu_2O_3 纳米线阵列的结构表征

采用荷兰 Philips XL30 FEG 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)和日本 JEM2011 型透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)观察样品的微观形貌; 利用荷兰 Philips XL30 FEG 型场发射扫描电子显微镜(ESEM)测试样品的能量色散 X 射线谱(EDX); 采用辽宁丹东方圆仪器厂生产的 DX-2700 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, K_α 射线, $\lambda=0.1542 \text{ nm}$)表征样品的晶体结构。

为了观察 AAO 模板内的 Lu_2O_3 纳米线阵列结构, 首先用 1500 号砂纸打磨 AAO 模板, 去除 AAO 表面的覆盖层; 然后将 AAO 模板粘在导电胶上, 用 3 mol/L 的 NaOH 溶液进行溶解, 再用去离子水冲洗溶解后的 AAO 模板, 干燥和喷金之后即可进行 SEM 观察; 用 3 mol/L 的 NaOH 溶液溶解 AAO 模板, 待模板全部溶解后, 再用去离子水离心清洗几次后分散于乙醇溶剂中, 用微栅铜网捞取一部分纳米线进行 TEM 观察。

2 结果和讨论

2.1 SEM 分析

AAO 模板仅在前驱体中简单浸泡样品的 SEM 断面照片如图 1(a)所示, 图 1(b)是图 1(a)相应选区的放大图。从图 1(b)中可以看出, AAO 模板孔道内未填满, 孔道内的大部分区域只有少量结晶物附着在孔壁上, 呈竹节状形貌, 少部分区域孔壁光滑, 未见任何附着物。这是由于在简单浸泡的情况下, 为

了提高 AAO 孔道的浸润性, 溶胶浓度通常不能太高, 在毛细管力的作用下溶胶可进入孔道, 在干燥和退火的过程中, 溶胶变成凝胶并进一步结晶后附着在模板的孔壁上, 同时伴随着 CO_2 和 NO_2 气体的生成, 这些气体在孔径内形成许多小气泡并沿着孔道排出, 从而导致孔道内的胶体结晶物形成竹节状, 但当形成的小气泡相对较大时, 模板孔径内一段孔道都会被充满气体, 从而导致这段孔道内几乎没有结晶物附着在孔壁上。曲晓飞等^[25]则认为直接浸泡法填充 AAO 时, 模板上下表面同时浸润在溶胶中时, 会使孔径内的空气被封闭产生压力, 阻止毛细作用吸入溶胶。事实上, 图 1(b)是位于整块模板孔道中间段的放大图, 图中几乎每个孔道内的孔壁上都有附着的结晶物, 并未出现每个孔道的中间部分都是空的现象。因此, 当溶胶浓度相对较低时, 溶胶可以通过直接浸泡法进入孔道内, 形成断续的竹节状结构。

采用超声辅助浸泡的样品断面照片如图 1(c)所示, 图 1(d)是图 1(c)中相应选区的放大图。从图 1(d)中可以看出, 利用超声辅助浸泡法制备的样品, 其 AAO 模板的孔道被大量结晶物填充, 填充度接近 100%, 受模板孔洞的限制, 结晶物形成直径与模板孔径一致的纳米线。这说明在超声辅助作用下, 浓度相对较高的溶胶可持续进入 AAO 模板的孔道, 经干燥和退火后, 形成致密性较高的纳米线。

对超声辅助浸泡法制备的样品进行表面抛光, 抛光后样品正面的 SEM 照片如图 2(a)所示, 从图中

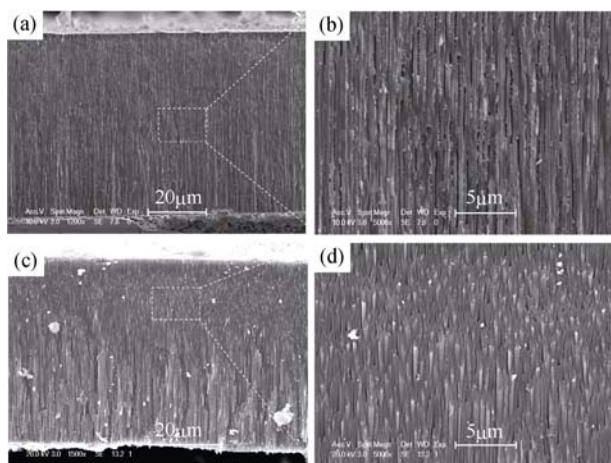


图 1 直接浸泡(a,b)和超声辅助浸泡(c,d)的 AAO 模板断面 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of samples

(a) Cross-section view of the AAO template without supersonic treatment; (b) Enlarged SEM image of the dashed square in (a); (c) Cross-section view of the AAO template with supersonic treatment; (d) Enlarged SEM image of the dashed square in (c)

可以看出, AAO 模板的每个孔道内都被结晶物填充, 形成取向一致的阵列结构, 孔道内填充的结晶物纳米线直径约为 200 nm, 与 AAO 模板的孔径一致。为了进一步表征 AAO 模板孔道内填充生长的纳米线情况, 用 NaOH 溶液把样品上端的 AAO 模板溶去, 所得样品的 SEM 照片见图 2(b)~2(c)。由图 2(b)可知, 纳米线阵列的上端因失去模板支撑而互相聚集, 形成岛状团簇结构, 而底端未被溶解的 AAO 模板仍然限制着纳米线的另一端。图 2(c)是样品正面的 SEM 放大照片, 从图中可以看出, 制备的纳米线直径约为 200 nm, 粗细基本均匀, 排列彼此平行。图 2(d)将 AAO 全部溶去后样品断面的 SEM 照片, 可见纳米线取向一致, 形貌完整, 长度约为 30 μm , 该长度小于模板厚度的原因在于抛光工艺的控制。

2.2 XRD 和 EDX 分析

图 3(a)给出了经过 800 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理后纳米线阵列在 AAO 模板中的 XRD 图谱, 其中基线背景峰为无定形 AAO 模板衍射峰, 比对基线背景上的主要衍射峰, 发现所制备的纳米线阵列的晶体结构与立方相 Lu_2O_3 (JCPDS 43-1021)相同, $2\theta=29.77^{\circ}$ 、 34.49° 、 49.59° 和 58.91° 的衍射峰分别对应于立方相 Lu_2O_3 的(222)、(400)、(440)和(622)晶面。图 3(b)给出了溶去 AAO 模板后纳米线阵列的 EDX 图谱, 由图可见, 除了制样过程中镀金的特征峰外, 主要存在 O、Lu 和 Al 元素的特征峰, 其中 Al 来源于 AAO 模板, 按 Al_2O_3 的化学计量比扣除 O 之后, Lu 元素与 O 元素的原子数之比为 2:3.04, 此比值与 Lu_2O_3 的化学计量比吻合, 表明所制备样品为基于 AAO 模板的 Lu_2O_3 纳米线阵列。

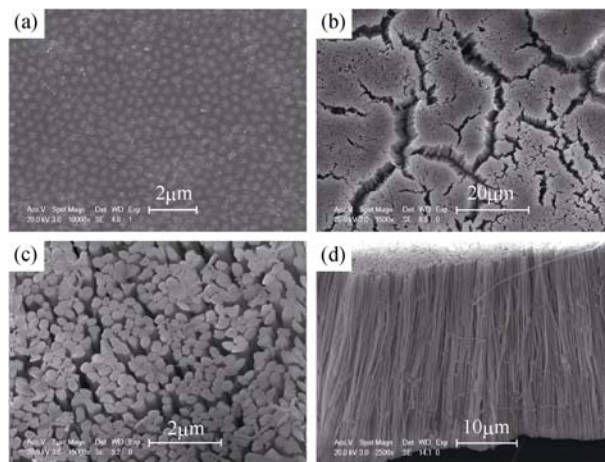


图 2 Lu_2O_3 纳米线阵列的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of Lu_2O_3 nanowire arrays

(a) Top view of Lu_2O_3 nanowire arrays embedded in the AAO template after polishing; (b, c) Top view and (d) cross-section view of Lu_2O_3 nanowire arrays etched in a NaOH solution for 30 min

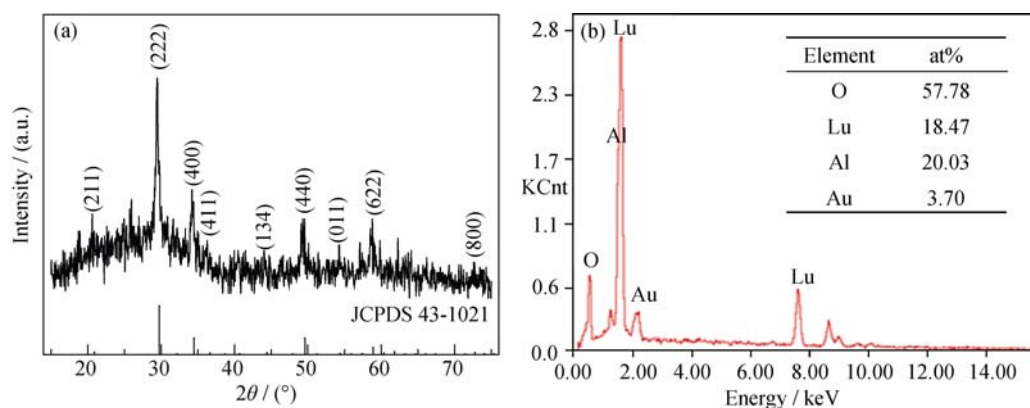


图 3 Lu_2O_3 纳米线阵列的 XRD 图谱(a)和 EDX 图谱(b)

Fig. 3 (a) XRD pattern of Lu_2O_3 nanowire arrays embedded in the AAO template and (b) EDX analysis spectrum of Lu_2O_3 nanowire arrays after etching

2.3 TEM 分析

将 AAO 模板全部溶解并经离心清洗后得到的 Lu_2O_3 纳米线的 TEM 照片如图 4(a)所示。从图 4(a)可以看出, 通过 AAO 模板制备的 Lu_2O_3 纳米线直径约为 200 nm, 与 AAO 模板的孔径一致。 Lu_2O_3 纳米线表面比较粗糙, 这可能是离心和超声作用导致相对疏松的纳米线表面颗粒部分脱落造成的, 或者是脱落的 Lu_2O_3 粉末颗粒附着在纳米线的表面造成的。图 4(b)为表面附着颗粒的 Lu_2O_3 纳米线的 EDX 图谱, 图中并未观察到 Al 元素和其他杂质峰的存在。扣除铜网部分的 Cu 元素, Lu 元素与 O 元素的原子数之比为 2:3.03, 此比值与 Lu_2O_3 的化学计量比吻合, 说明所制备的纳米线为纯相的 Lu_2O_3 纳米线, 这与 SEM 的 EDX 图谱结果一致。从 TEM 照片还可以看出, 制备的 Lu_2O_3 纳米线由很多颗粒组成, 这是由溶胶-凝胶法制备样品的特性决定的。溶胶进入 AAO 模板孔道后, 干燥和退火使得溶胶变成凝

胶, 并进一步生成多晶的纳米颗粒。图 4(a)的插图是相应的 Lu_2O_3 纳米线选区电子衍射照片, 从中也可以看出溶胶-凝胶模板法所制备的 Lu_2O_3 纳米线为多晶结构。

3 结论

采用超声辅助的溶胶-凝胶 AAO 模板法成功地制备出一维 Lu_2O_3 纳米线。超声辅助作用有利于浓度更大的溶胶进入 AAO 模板孔道, 有效提高了 Lu_2O_3 在 AAO 模板孔道内的填充度, 填充度接近 100%。结果表明, 制备的一维 Lu_2O_3 纳米线形貌完整、取向一致、粗细均匀, 直径约 200 nm, 呈阵列结构排列, 晶相为 Lu_2O_3 多晶结构。实验采用的超声辅助技术具有工艺简单、成本低廉、填充度高、重复性好等特点, 不仅可实现大面积 Lu_2O_3 纳米线阵列的制备, 而且还可推广到其他材料的纳米线阵列制备。

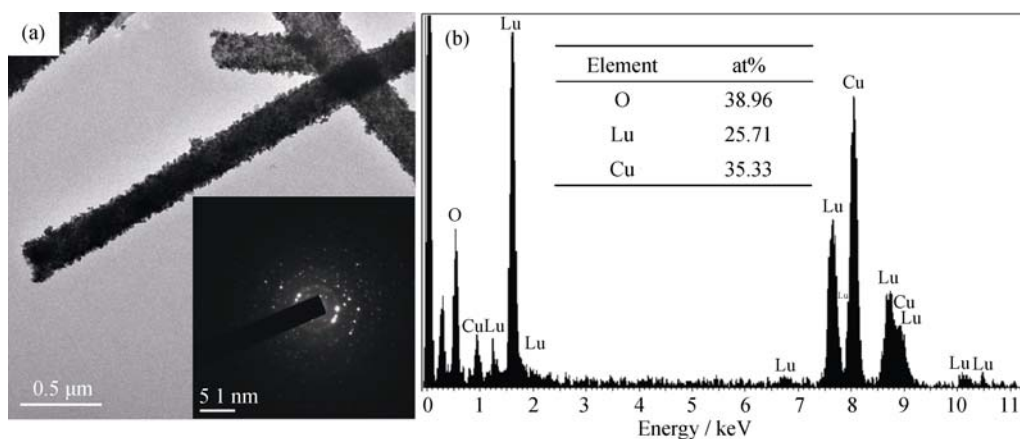


图 4 Lu_2O_3 纳米线的 TEM 照片(a)和 EDX 图谱(b)

Fig. 4 (a) TEM images of dispersed Lu_2O_3 nanowires and (b) EDX analysis spectrum of Lu_2O_3 nanowires
Inset: selected area electron diffraction pattern

参考文献:

- [1] HU J T, ODOM T W, LIEBER C M. Chemistry and physics in one dimension: synthesis and properties of nanowires and materials. *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**(5): 435–439.
- [2] XIA Y N, YANG P D, SUN Y G, *et al.* One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and application. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(5): 353–389.
- [3] SVEN B, FRANCISCO H R, JUSTIN D H, *et al.* Synthesis and application of one-dimensional semiconductors. *Prog. Mater. Sci.*, 2010, **55**(6): 563–627.
- [4] HUCZKO A. Template-based synthesis of nanomaterials. *Appl. Phys. A*, 2000, **70**(4): 365–376.
- [5] SHANKAR K S, RAYCHAUDHURI A K. Fabrication of nanowires of multicomponent oxides: reviews of recent advances. *Mater. Sci. Eng. C*, 2005, **25**(5–8): 738–751.
- [6] LEI Y, CAI W P, WHILDE G. Highly ordered nanostructures with tunable size shape and properties: a new way to surface nano-patterning using ultra-thin alumina masks. *Prog. Mater. Sci.*, 2007, **52**(4): 465–539.
- [7] JANI A M M, LOSIC D, VOELCKER N H. Nanoporous anodic aluminium oxide: advances in surface engineering and emerging applications. *Prog. Mater. Sci.*, 2013, **58**(5): 636–704.
- [8] CHENG F L, ZHANG M L, WANG H. Fabrication of polypyrrole nanowire and nanotube arrays. *Sensors*, 2005, **5**(4): 245–249.
- [9] PENG Y, CULLIS T, MOBIS G, *et al.* Nanoscale characterization of CoPt/Pt multilayer nanowires. *Nanotechnology*, 2007, **18**(48): 485407.
- [10] ZHAO Y, YANG X C, HUANG W H, *et al.* Synthesis and optical properties of CdS nanowires by a simple chemical deposition. *J. Mater. Sci.*, 2010, **45**(7): 1803–1808.
- [11] NGUYEN V Q, NGUYEN D H, MYUNGCHAN A, *et al.* A high-performance triode-type carbon nanotube field emitter for mass production. *Nanotechnology*, 2007, **18**(34): 345201.
- [12] SINGH S, KRUPANIDHI S B. Synthesis and structural characterization of the antiferroelectric lead zirconate nanotubes by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. A*, 2007, **87**(1): 27–31.
- [13] LAKSHMI B B, PATRISSI C J, MARTIN C R. Sol-Gel template synthesis of semiconductor oxide micro- and nanostructures. *Chem. Mater.*, 1997, **9**(11): 2544–2550.
- [14] YU M, LIU J H, LI S M, *et al.* Fabrication and characterization of highly ordered zinc oxide nanowire/tube arrays by Sol-Gel template method. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, **20**(6): 1363–1367.
- [15] TIAN Y M, XU M X, LIU X Z. Preparation and characterization of highly ordered titanium oxide nanowire arrays by Sol-Gel template method. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2006, **57**(6): 1442–1446.
- [16] YANG X F, TANG H, CAO K S, *et al.* Templated-assisted one-dimensional silica nanotubes synthesis and applications. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**: 6122–6135.
- [17] WANG G X, PARK J S, PARK M S, *et al.* Synthesis and high gas sensitivity of tin oxide nanotubes. *Sensors and Actuators*, 2008, **131**(1): 313–317.
- [18] LIU J H, YU M, LI S M. Preparation and characterization of highly ordered iron oxide nanowire arrays by Sol-Gel template method. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, **21**(3): 429–432.
- [19] XU Y, WEI J, YAO J L, *et al.* Synthesis of CoFe_2O_4 nanotube arrays through an improved Sol-Gel template approach. *Mater. Lett.*, 2008, **62**(8/9): 1403–1405.
- [20] XU A W, CAO Y, LIU H Q. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO_2 nanoparticles. *J. Catal.*, 2002, **207**(2): 151–158.
- [21] KUANG Q, LIN Z W, LIAN W, *et al.* Syntheses of rare-earth metal oxide nanotubes by the Sol-Gel method assisted with porous anodic aluminum oxide templates. *J. Solid State Chem.*, 2007, **180**(4): 1236–1242.
- [22] WU G S, ZHANG L D, CHENG B C, *et al.* Synthesis of Eu_2O_3 nanotube arrays through a facile Sol-Gel template approach. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(19): 5976–5977.
- [23] WU G S, LIN Y, YUAN X Y, *et al.* A novel synthesis route to Y_2O_3 : Eu nanotubes. *Nanotechnology*, 2004, **15**(5): 568–571.
- [24] ZHANG J L, HONG G Y. Synthesis and photoluminescence of the Y_2O_3 : Eu^{3+} phosphor nanowires in AAO template. *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**(4/5): 1292–1296.
- [25] QU X F, DAI J H, TIAN J T, *et al.* Syntheses of Nd_2O_3 nanowires through Sol-Gel process assisted with porous anodic aluminum oxide (AAO) template. *J. Alloys Compd.*, 2009, **469**(1/2): 332–335.