

氧化铁纳米线阵列的溶胶-凝胶模板法制备与表征

刘建华* 于 美 李松梅

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

关键词: 氧化铁纳米线阵列; 氧化铝模板; 溶胶-凝胶

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)03-0429-04

Preparation and Characterization of Highly Ordered Iron Oxide Nanowire Arrays by Sol-gel Template Method

LIU Jian-Hua* YU Mei LI Song-Mei

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

Abstract: Highly ordered iron oxide nanowire arrays were prepared by sol-gel template method within the pores of anodic alumina membrane (AAM). Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to characterize the morphology and crystalloid structure of iron oxide nanowire arrays. It was demonstrated that iron oxide nanowires were very uniformly assembled and parallel to each other as the pores in AAM template. The length and diameter of nanowires were dependent on the thickness and hole diameter of AAM.

Key words: iron oxide nanowire arrays; anodic alumina membrane (AAM); sol-gel method

0 引言

氧化铁在颜料、磁记录材料和催化剂等方面具有广泛的应用^[1,2]。尤其是纳米氧化铁在纳米尺度具有良好的气敏特性^[3]。纳米材料可以分为零维、一维、二维纳米材料,一维材料是纳米材料的重要组成部分,是纳米组装的基础。一维纳米材料的制备方法中氧化铝模板法占有极其重要的地位,已经制备出Co^[4]、TiO₂^[5]、ZnO^[6]等金属及氧化物一维有序纳米线阵列。Martain 等人^[7]曾经用氧化铝模板法制备出有序的二氧化钛纳米线阵列并研究了它的光催化特性,发现具有良好的光催化特性。氧化铁纳米线阵列的制备未见报导,因此氧化铁纳米线阵列的制备及其性质的研究具有重要的意义。

氧化铝模板法制备有序纳米线阵列的方法主要有溶胶-凝胶法^[8],溶胶-凝胶电泳沉积法^[9]以及直流和交流电沉积法^[10-12]等,其中溶胶-凝胶法制备纳米线阵列不需要特殊的仪器,制备方法简单。本文用溶胶-凝胶法在氧化铝模板的孔洞中制备出高度有序的氧化铁纳米线阵列。制备工艺简单,重复性好,可以实现纳米线的大面积生长,为一维纳米氧化铁的气敏以及其它性能的研究奠定了基础。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

扫描电子显微镜(XL30 S-FEG SIRION);透射电子显微镜(H-9000 NAR HITACHI);X射线衍射仪(D/

收稿日期:2004-07-02。收修改稿日期:2004-10-20。

*通讯联系人。E-mail:liujh@buaa.edu.cn; Tel:010-82317103

第一作者:刘建华,男,47岁,教授,博士生导师;研究方向:材料物理与化学、腐蚀科学。

max2200PC Cu $K\alpha$, $\lambda=0.154\ 2\ \text{nm}$, 扫描速度: $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 40 kV, 40 mA)。

乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 北京化工厂), 高氯酸(HClO_4 , 天津市东方化工厂), 磷酸(H_3PO_4 , 北京化工厂), 铬酸(H_2CrO_4), 硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 北京化工厂), 氨水等均为分析纯试剂。

1.2 氧化铝模板的制备

氧化铝模板的制备采用二次阳极化法^[13], 即将纯铝箔(99.999%)除油、退火。在进行二次阳极化以前, 先进行电解抛光。在第一次阳极化后除去氧化铝表面的无序部分。而后进行第二次阳极化, 第二次阳极化与第一步阳极化的工艺条件相同。阳极化之后用饱和的氯化汞溶液除去铝箔上未被氧化的纯铝部分, 低温干燥, 得到氧化铝模板。每一步之间均用二次去离子水冲洗。

1.3 溶胶-凝胶法制备纳米线

称取 8.4 g 柠檬酸磁力搅拌溶于水, 加热到 $80\ ^\circ\text{C}$ 形成第一份溶液。称取 24.3 g 硝酸铁溶解、加热, 转移到第一份溶液中形成混合溶液。该溶液在 $80\ ^\circ\text{C}$ 保持电磁搅拌保温 0.5 h, 用氨水调 pH 值 4~5 之间。而后加热蒸发溶液中的水分, 待到溶液剩余 1/3 时, 转移到坩埚中, 继续加热直至形成湿凝胶。把氧化铝模板浸入其中 1 min, 取出, 擦去多余的凝

胶, 在室温下静置干燥半小时。0.5 h 后转移到马弗炉中, $500\ ^\circ\text{C}$ 下退火 5 h。

在进行 SEM 观察以前, 把模板在 1500 号的砂纸上进行打磨, 以除去表面多余的铁的氧化物。而后将包含纳米线的模板粘在导电胶上, 用 NaOH 溶液溶解, 溶解完后用去离子水冲洗、干燥、喷金, 进行 SEM 观察。用 NaOH 溶液把氧化铝模板溶解, 溶解之后用去离子水冲洗, 在微栅铜网上进行纳米线的 TEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 氧化铝模板和纳米线阵列的 SEM 表征

有研究表明, 氧化铝模板的厚度、孔的大小以及孔洞的有序性可以通过不同的阳极化参数进行控制^[14]。最近, 本实验室在不同工艺条件下制得了厚度介于 $10\sim 80\ \mu\text{m}$ 、孔径介于 $15\sim 200\ \text{nm}$ 之间的氧化铝模板。图 1 为氧化铝模板的 SEM 照片。从图 1a 氧化铝模板表面的 SEM 照片中可以看出模板的孔径约为 $60\ \text{nm}$, 孔洞排列有序, 成密排六边形分布, 孔隙率约为 $10^{12}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。从图 1b 氧化铝模板的横截面图中可以看出氧化铝模板的孔洞相互平行, 在整个洞深范围内具有均匀的直径。

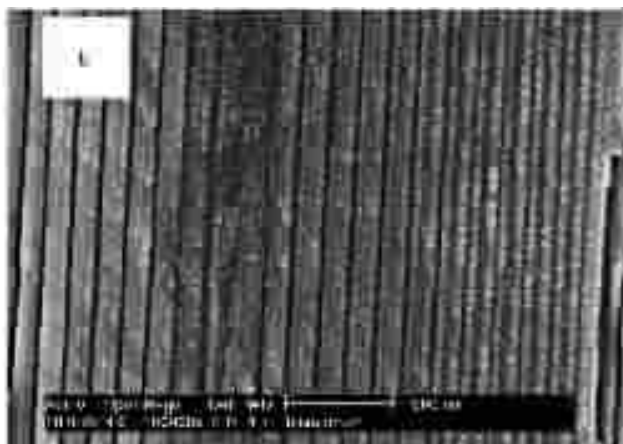
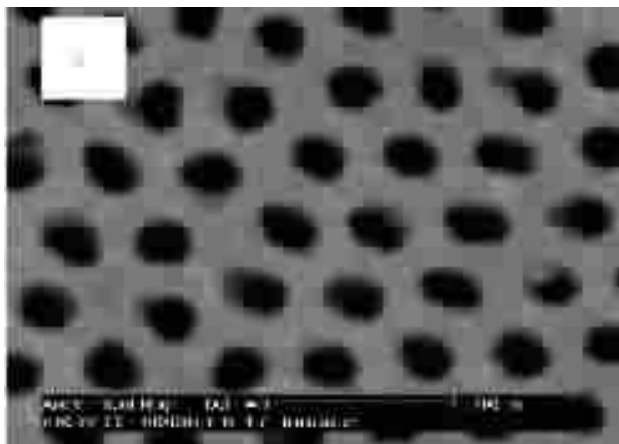


图 1 氧化铝模板的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of Anodic Alumina Membrane (AAM)

(a) top view, (b) cross-section view

图 2 是氧化铁纳米线阵列的 SEM 照片。图 2a 为溶掉氧化铝模板后纳米线阵列的俯视图。从该图中可以看出纳米线排列有序、彼此平行, 在模板的表面, 纳米线几乎具有相同的高度, 纳米线的半径与制备纳米线所用模板的孔径相等。由此可知纳米线的

半径受控于模板的孔径。图 2b 是氧化铁纳米线阵列的横截面图, 从中可以看出氧化铁纳米线的填充度很高, 纳米线平行排列。另外可以从低倍的横截面 SEM 照片中发现, 纳米线的长度与模板孔洞的长度相等, 即其长度受控于模板的厚度。

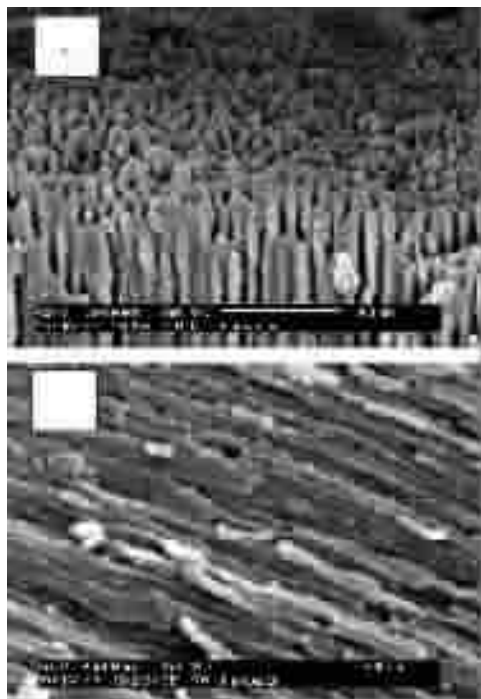


图2 氧化铁纳米线阵列的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of nanowire arrays of iron oxide

(a) top view, (b) cross-section view

2.2 氧化铁纳米线的 TEM 表征

图3为单根氧化铁纳米线的TEM照片,半径约60 nm,与所用模板的孔径相符,进一步表明纳米线的直径取决于AAM模板的孔径。因此,可以通过控制阳极化的工艺条件来控制模板的孔径和厚度,以制得不同直径和不同长度的纳米线。图3中右上角的插图是相应的氧化铁纳米线的选区衍射图。可以看出氧化铁纳米线为多晶结构。可见用凝胶-凝胶法可以在氧化铝模板(AAM)中制备出纳米线,纳米线的生成取决于模板在凝胶中浸泡的时间和温度,这与Martin^[15]的结论一致。



图3 氧化铁纳米线的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of iron oxide nanowires

2.3 XRD 表征

图4为氧化铝模板、氧化铁及其包含在氧化铝模板中的氧化铁纳米线阵列XRD谱图。从图4a氧化铝模板的XRD谱图中可以发现氧化铝模板为非晶结构。图4b是浸泡模板的湿凝胶经过与纳米线阵列相同工艺处理制备的氧化铁的衍射图谱。根据JCPDF 871166 卡片分析可知为有赤铁矿结构的氧化铁,属于密排六方晶系。各晶面指数已经在图中标出。图4c为包含在氧化铝模板中的氧化铁纳米线阵

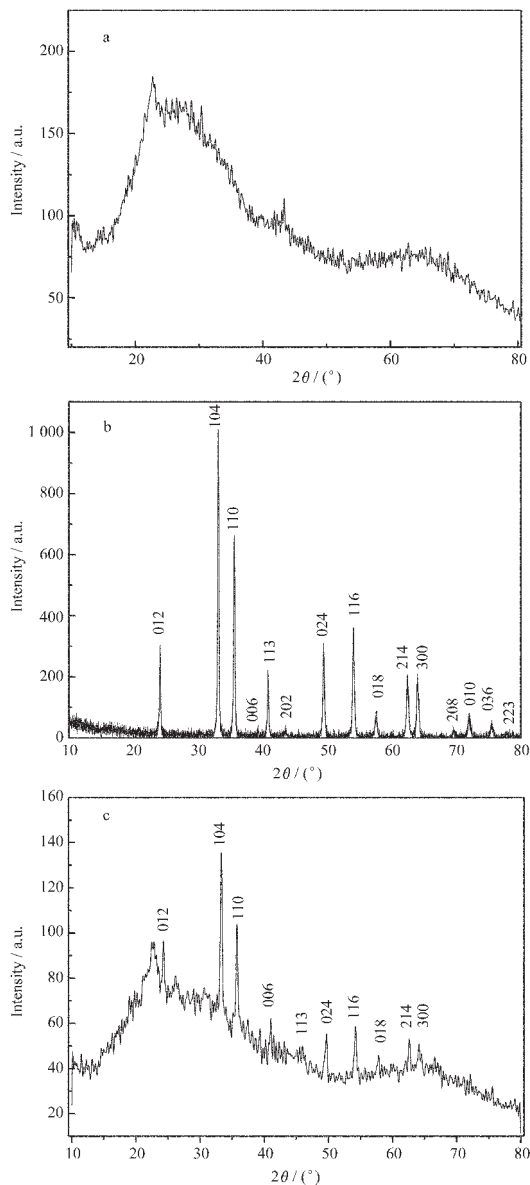


图4 X射线衍射图谱

Fig.4 XRD patterns of nanowire arrays of iron oxide embedded in AAM

(a)AAM, (b) Iron oxide,

(c)iron oxide embedded in AAM

列的衍射图谱,表现出图 4a 和 b 的特征。由于模板是非晶结构、本身较薄,氧化铁的含铁量较小,所以衍射图谱的背景较为杂乱,衍射峰较小,但是氧化铁的衍射强峰均出现,可以证明纳米线为氧化铁,属于密排六方晶系。

3 结 论

本文用溶胶-凝胶法在多孔氧化铝模板(AAM)中制备出高度有序的氧化铁纳米线阵列。纳米线的长度和直径受控于模板的厚度和孔径,可以通过控制阳极化条件制备不同厚度和孔径的氧化铝模板来制备不同长度和直径的纳米线。本文溶胶-凝胶模板法能够实现氧化铁纳米线的大面积制备,该方法条件易于控制,重复性好,且工艺简单,成本低。

参考文献:

- [1] LUO Yi-Min(罗益民), HUANG Ke-Long(黄可龙). *Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorganic Materials)*, **1994**,**9**(2): 239~243
- [2] MA Zhen-Ye(马振叶), LI Feng-Sheng(李凤生), CUI Ping(崔平), et al. *Cuihua Xuebao(Chinese Journal of Catalysis)*, **2003**,**24**(10):795~798
- [3] NIU Xin-Shu(牛新书), DU Wei-Min(杜卫民), JIANG Kai(蒋凯). *Dianzi Yuanjian Qijian(Electronic Components & Materials)*, **2003**,**22**(5):35~39
- [4] Zeng H, Zheng M, Skomski R, et al. *J. Appl. Phys.*, **2000**,**87**(9):4718~4720
- [5] Lei Y, Zhang L D. *J. Mater. Res.*, **2001**,**16**(4):1138~1144
- [6] Zheng M J, Zhang L D, Li G H, et al. *Chemical Physics Letters.*, **2002**,**363**:123~128
- [7] Lakshmi B B, Dorhout P K, Martin C R. *Chem. Mater.*, **1997**, **9**:857~862
- [8] Hui X, Dong H Q, Zhi Y, et al. *Mater. Chem. and Phys.*, **2003**, **80**:524~528
- [9] Limmer S J, Seraji S, Wu Yun. *Adv. Func. Mater.*, **2002**,**1**: 59~64
- [10] Zheng M J, Zhang L D, Li G H, et al. *Chemical Physics Letters*, **2002**,**363**:123~128
- [11] Li Y, Cheng G S, Zhang L D. *J. Mater. Res.*, **2000**,**15**(11): 2305~2308
- [12] SU Yi-Kun(苏轶坤), WANG Zhen(王臻), LI Hu-Lin(力虎林). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2002**,**23**(5):944~946
- [13] Masuda H, Fukuda K. *Science*, **1995**,**268**:1466~1468
- [14] Masuda H, Yamada H, Satoh M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**,**71**(19):2770~2772
- [15] Lakshmi B B, Patrissi C J, Martin C R. *Chem. Mater.*, **1997**, **9**:2544~2550