

溶胶凝胶模板法制备 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 纳米阵列材料

谭伟民^{*1} 狄志刚¹ 陆春华² 潘云飞¹ 朱晓丰¹ 付 敏¹

(¹ 中海油常州涂料化工研究院, 国家涂料工程技术研究中心, 常州 213016)

(² 南京工业大学, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘要: 采用溶胶凝胶模板法制备了不同 Sm^{3+} 掺量的 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 纳米阵列材料, 通过 SEM、EDS、FTIR 等对材料的形貌和结构进行测试表征。FTIR 分析表明 Sm^{3+} 进入 SiO_2 网络结构形成了 Si-O-Sm 键。SEM、EDS 分析显示 Sm^{3+} 掺量的增大促使阵列由纳米管向纳米线的转变。此外, 腐蚀清洗等后处理工艺对保持纳米阵列的形貌至关重要。最后, 讨论了溶胶凝胶模板法制备 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 纳米阵列的机理。

关键词: 溶胶凝胶; AAO 模板; 纳米阵列

中图分类号: O613.72; O614.33+7

文献标识号: A

文章编号: 1001-4861(2010)11-1949-06

$\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ Micro-nano Arrays Prepared by Sol-Gel and Template Process

TAN Wei-Min^{*1} DI Zhi-Gang¹ LU Chun-Hua² PAN Yun-Fei¹ ZHU Xiao-Feng¹ FU min¹

(¹ National Engineering Research Center for Coatings, CNOOC Changzhou Paint & Coatings
Industry Research Institute, Changzhou, Jiangsu 213016)

(² The State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract: Directional aligned $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ nano arrays with different doping concentrations of Sm^{3+} were synthesized in nanoporous anodic aluminum oxide template by sol-gel process. The $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ nano arrays were structurally characterized by FTIR, SEM and EDS. FTIR results reveal that the samarium ion has been incorporated into the framework of SiO_2 by the deformation vibration of Si-O-Sm linkages. From SEM and EDS measurements, it is shown that nanotube arrays turn to nanoline arrays with the increasing doping concentrations of Sm^{3+} , and corrosion and purgation techniques are also important to preserve the nano arrays. Finally, the growth mechanism of $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ nano arrays through sol-gel membrane process was proposed.

Key words: sol-gel; AAO membrane; micro-nano arrays

稀土元素独特的 4f 电子构型使其具有特殊的光、声、电、磁学性质, 在发光材料、磁性材料、储氢材料、光学材料等方面都有着广阔的应用。近年来稀土纳米材料的研究发展迅速^[1-7], 模板合成法是合成纳米线及纳米管的一项有效技术。多孔氧化铝 (AAO) 模板相对于聚合物膜能经受更高的温度, 其孔洞分布均匀有序、平行排列且垂直于膜面, 孔径

范围可调, 孔密度高, 已成为制备空间纳米材料最有效而常用的模板之一。Yang 等^[8]报道以 AAO 为模板, 硝酸盐为原料, 柠檬酸为螯合剂, 用溶胶-凝胶法合成了可控尺寸的高度有序的 LaNiO_3 纳米线。谢兆雄等^[9]借助 AAO 模板, 通过稀土 ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) 硝酸盐溶液的溶胶-凝胶法, 制备了一系列稀土氧化物纳米管。Wu

收稿日期: 2010-05-17。收修改稿日期: 2010-09-09。

科技部科研院所基金项目 (No.2009EG116097) 资助。

*通讯联系人。E-mail: atan0910@163.com

第一作者: 谭伟民, 男, 28 岁, 博士; 研究方向: 光学功能材料。

等^[10-11]采用改进的溶胶-凝胶法借助 AAO 模板制备了 CeO_2 纳米线和 Eu_2O_3 纳米管。虽然国内外同行对这类纳米结构材料的形成机制进行了研究^[8-12],但至今仍无统一解释。本文通过控制不同的工艺参数对 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 纳米阵列结构和形貌的影响研究,探讨了 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 纳米阵列的形成过程和机理。

1 实验部分

1.1 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 溶胶的合成^[13]

首先在加热条件下用去离子水和 HNO_3 (分析纯)溶解 Sm_2O_3 (99.9%)得到 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,多次洗涤蒸干后得到 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。然后量取 10.0 mL 的正硅酸四乙酯(分析纯),按配方量称取适量的 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,加入 6.0 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (分析纯)、8.0 mL 去离子水、3.5 mL N,N -二甲基甲酰胺(分析纯),用 HNO_3 调节 pH 值约 3.0。将上述混合液超声 30 min,促使混合液分散反应均匀,静置得到澄清溶胶。

1.2 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 阵列材料的制备

将 AAO 模板(Whatman Ltd.)用配制好的 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 的溶胶充分浸润后,与玻璃基板粘结,50 °C 干燥 3~7 d,使溶胶缓慢失水变成凝胶;随后 700 °C 热

处理 1 h 并随炉冷却至室温;用 $(16 \pm 1) \mu\text{m}$ (1 500 目)细砂纸打磨模板表面,去离子水洗涤后用 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 腐蚀去除模板,最后用去离子水反复清洗 3~5 次得到纳米阵列。

1.3 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 阵列材料的表征

样品微观形貌采用日本电子公司 JSM-5900 型扫描电子显微镜(SEM)观测,微区成分用美国 Noran 公司 Vantage DSI 型能谱仪(EDS)进行分析,为提高导电性,样品表面均用 JFC-1600 型离子溅射仪进行喷金处理。样品结构采用傅立叶变换红外光谱仪(Nexus 670FTIR, NICOLET Corp., America)测定,测量范围为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$,测试样品以 KBr 为参比物,将粉末样品与 KBr 以 1:50 的比例充分混匀后,压片进行测试。

2 结果与讨论

为研究稀土掺量对纳米阵列形貌影响,配制不同物质的量浓度的 Sm^{3+} 掺杂 SiO_2 溶胶($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 根据浓度不同配比主要选取 0、2.5mol%、5mol%、10mol%四组),具体见表 1。

表 1 Sm^{3+} 掺杂 SiO_2 溶胶配方
Table 1 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ gel formulation

No.	$V_{\text{TEOS}} / \text{mL}$	$V_{\text{DMA}} / \text{mL}$	$V_{\text{EtOH}} / \text{mL}$	$V_{\text{H}_2\text{O}} / \text{mL}$	$m_{\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} / \text{g}$	pH value
4-a	10	3.5	6	8	0	3.0
4-b	10	3.5	6	8	0.975 8	3.0
4-c	10	3.5	6	8	1.951 6	3.0
4-d	10	3.5	6	8	3.903 2	3.0

2.1 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 的结构表征

首先对不同 Sm^{3+} 掺量 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 的结构进行分析,图 1 为不同稀土掺量凝胶样品的红外吸收谱图。 $3\,450$ 和 $1\,650 \text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收来源于样品所吸附结构水的伸缩振动及 $-\text{OH}$ 的振动吸收。谱图中 950 和 571 cm^{-1} 附近的吸收峰,归属为 Si-OH 弯曲振动和伸缩振动^[14-15]。各样品均在 $1\,064 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现了吸收峰,对应于 Si-O-Si 反对称伸缩振动,在 800 cm^{-1} 附近和 446 cm^{-1} 处的 2 个强吸收峰,分别对应于 Si-O-Si 的对称伸缩振动和弯曲振动^[16]。从谱图中可以看出,随着稀土掺量的增大位于 $1\,064 \text{ cm}^{-1}$ 附近的 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰出现分裂,并向低波数方向偏移,同时位于 800 cm^{-1} 附近的 Si-O-Si 的对称伸缩振动峰也出现了 792 cm^{-1} 处峰形逐渐

弱化,并伴随着 815 cm^{-1} 处出现新峰且逐渐增强的现象,说明稀土离子的加入对硅氧四面体网络结构

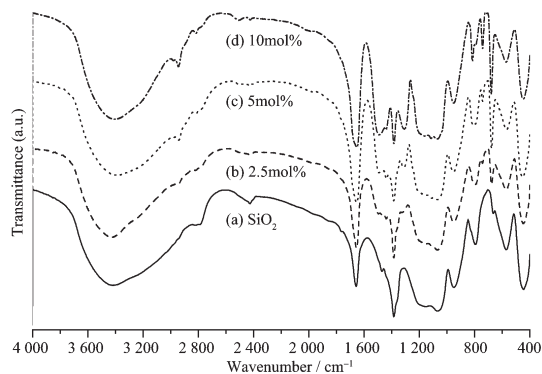


图 1 不同 Sm^{3+} 掺量 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 凝胶 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectra of $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ xerogels with different doping concentrations of Sm^{3+}

产生了影响,很可能是 Sm^{3+} 进入网络结构并形成了 Si-O-Sm 键。

700 °C 热处理后不同稀土掺量样品的 FTIR 谱图如图 2 所示。3 450 和 1 650 cm^{-1} 处的吸收对应于样品所吸附结构水的伸缩振动及 -OH 的振动吸收。不掺稀土的 a 样已不存在 950 和 571 cm^{-1} 附近的 Si-OH 弯曲振动和伸缩振动吸收峰,说明热处理促使 Si-OH 之间发生缩合,形成 Si-O-Si。1 100 cm^{-1} 附近对应于 Si-O-Si 的反对称伸缩振动,从 a 样在 1 103 cm^{-1} 处的吸收峰到 e 样 1 070 cm^{-1} 处的吸收峰,可以看出随着稀土掺量的增大,峰位明显红移。794 和 468 cm^{-1} 附近的 2 个峰,分别对应于 Si-O-Si 的对称伸缩振动和弯曲振动。此外,从谱图中可以明显看出随着稀土掺量的增大,960 cm^{-1} 附近有新的振动吸收峰出现并逐渐增强,根据文献报道这就是 Si-O-M(M: 金属)键形成的标志^[17-19],因此可以判断稀土元素已进入网络结构形成 Si-O-Sm 键,结合 Si-O-Si 伸缩振动峰的偏移,进一步证明 Sm 取代 Si

进入了骨架结构。

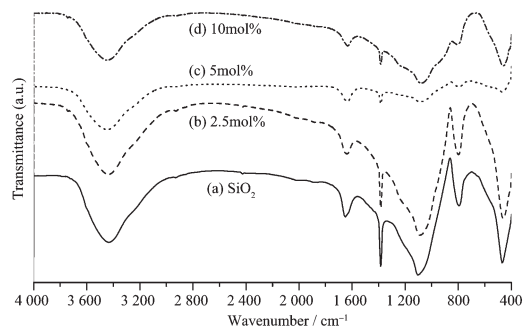
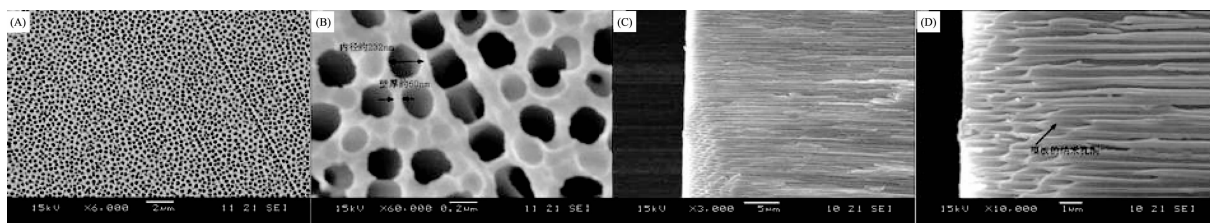


图 2 700 °C 热处理后不同 Sm^{3+} 掺量样品 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of samples thermal treated at 700 °C with different doping concentrations of Sm^{3+}

2.2 Sm^{3+} 掺量对 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 纳米阵列形貌的影响

图 3 给出了实验所使用的 AAO 模板 SEM 形貌。SEM 图显示 AAO 模板具有高度有序的纳米孔阵列,模板的孔壁较薄,孔道相互平行,孔径的大小范围约 200~300 nm,模板的厚度约 60 μm ,长径比范围 200~300。



(A) Surface view; (B) Larger magnification of image A; (C) Cross-sectional view; (D) Larger magnification of image C

图 3 Whatman 公司 AAO 模板 SEM 图

Fig.3 SEM images of AAO template from Whatman Ltd

图 4 为 Sm^{3+} 掺量 2.5mol% 时所制得纳米管阵列形貌图,从图中可以看到管状阵列成型良好且定向排列,外径与选用的 AAO 模板匹配。图 5 为图 4 中

选区能谱图,结果显示样品成分中含有 Si 和 Sm,因此可以判断该样品即为 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 纳米管阵列,说明该浓度条件下可以得到理想的 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 纳米管阵列。

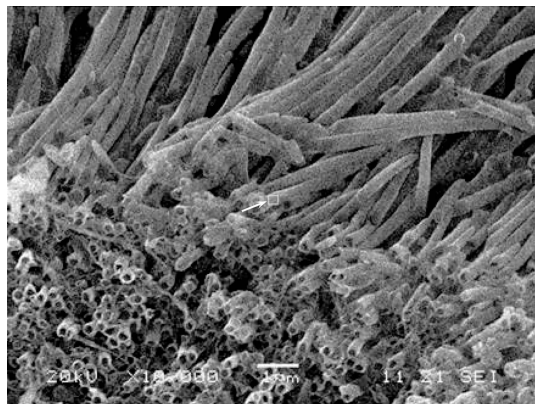


图 4 Sm^{3+} 掺量 2.5mol% 制得纳米管阵列 SEM 图

Fig.4 SEM images of nanotubes array with 2.5mol% doping concentrations of Sm^{3+}

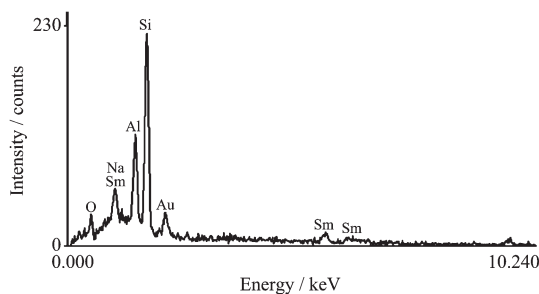


图 5 图 4 中矩形区域的 EDS 分析图

Fig.5 EDS spectrum taken for the space marked by the box in the Fig.4

图 6 为 Sm^{3+} 掺量 5mol% 时所制得纳米阵列形貌图,从图中可以看到定向排列的纳米线与纳米管

共存,图 6B 为图 6A 的局部放大图,纳米管截面清晰可见,说明该浓度条件下可以制得纳米管阵列,但同时存在大量纳米线结构。图 7 为图 6B 中选区能谱图,结果显示该纳米管成分中含有 Si 和 Sm,且 Sm 含量相对较大,符合实验条件,因此可以判断该样品为 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 纳米阵列。

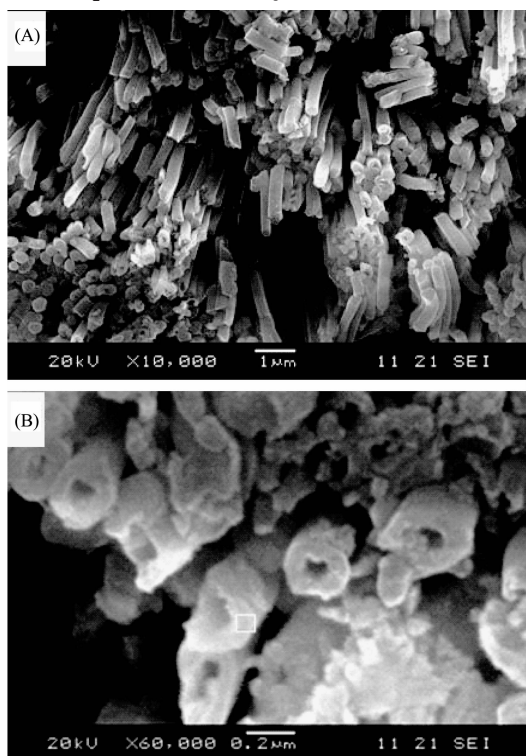


图 6 Sm^{3+} 掺杂 5mol% 制得纳米阵列 SEM 图
Fig.6 SEM images of SiO_2 nano-array with 5mol% doping concentrations of Sm^{3+}

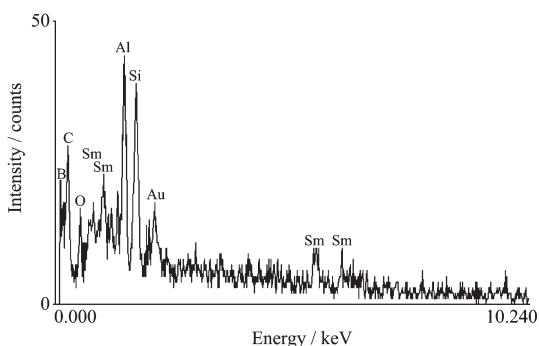


图 7 图 6 中矩形区域的 EDS 分析图
Fig.7 EDS spectrum taken for the space marked by the box in the Fig.6

图 8 为 Sm^{3+} 掺杂 10 mol% 时所制得纳米线阵列形貌图,从图中可以看到直径与 AAO 模板匹配的大量纳米线定向排列成纳米线阵列,已无管状结构存在。图 9 为图 8 中选区能谱图,结果显示该纳米

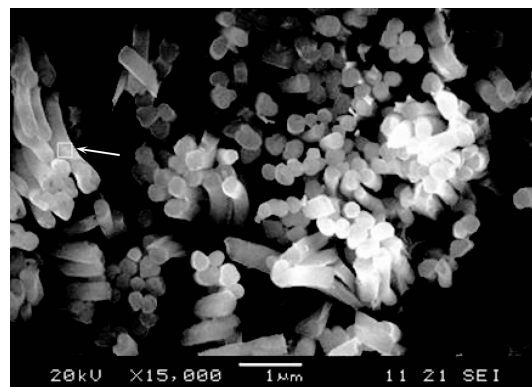


图 8 Sm^{3+} 掺杂 10mol% 制得纳米阵列 SEM 图
Fig.8 SEM images of nanotubes array with 10mol% doping concentrations of Sm^{3+}

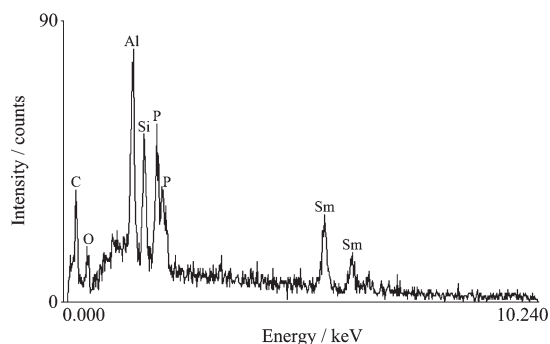


图 9 图 8 中矩形区域的 EDS 分析图
Fig.9 EDS spectrum taken for the space marked by the box in the Fig.8

线中含有 Si 和 Sm,由此判断该纳米线阵列成分即为 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 。

对比 2.5mol%、5mol%、10mol% 3 种掺杂浓度下所制得的纳米阵列, Sm^{3+} 掺杂 5mol% 时纳米管/线阵列共存,掺杂至 10mol% 得到的均为纳米线阵列。说明随着稀土离子掺杂浓度的增大,纳米阵列逐渐由管状空心结构向线状实心结构转变。可见溶胶中掺杂离子浓度对纳米管的成型是极其重要的。参考 AAO 模板制备有机纳米管的相关文献^[20],在毛细管作用力的影响下,溶液首先延管壁渗透,合适的浓度是形成管状结构的主要原因,此外浓度也直接影响到管壁的厚薄。因此稀土离子浓度是影响纳米管成型的主要因素,随着掺杂离子浓度的降低,纳米管阵列的成型更加容易。因此要得到良好的纳米管阵列,需将 Sm^{3+} 掺杂量控制在 2.5mol%~5mol%。

2.3 腐蚀清洗对 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 纳米阵列形貌的影响

后处理工序对最终样品的形貌也是有影响的,本实验选择 $(12.6 \pm 1) \mu\text{m}$ (PEPA P Paper 1500 目) 细砂纸打磨热处理后模板表面,并用去离子水反复清

洗模板 3~5 次后,再用 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 腐蚀去处模板。图 10 为不经过表面清洁就进行腐蚀的样品形貌,可以清晰看到纳米阵列表面有一层覆盖物,这些是富集于表面的凝胶产物,说明干燥和热

处理还不足以去除表面杂质。图 10C 是图 10B 局部放大图,可以看出覆盖物的下层确实形成了纳米管阵列结构。可见腐蚀工艺前的表面清洁预处理对于最终纳米阵列的成型是至关重要的。

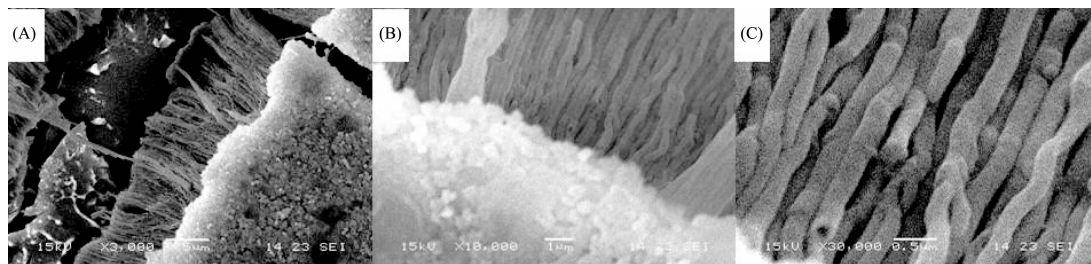


Fig.10C is the enlarged image of partial area in Fig.10B

图 10 未经表面清洁样品 SEM 图

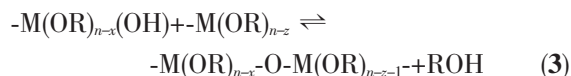
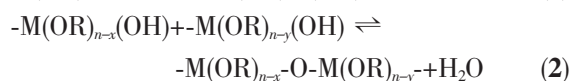
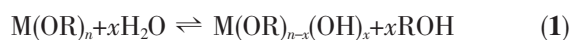
Fig.10 SEM images of sample without surface cleaning

本实验最终采用 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 腐蚀去处模板,使纳米阵列显现。对比实验发现腐蚀时间也将影响最终产物的形貌。图 11 为 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 腐蚀 2 min 所得样品形貌,从图中已经可以清晰看到形成的纳米管阵列端面,但是表面仍有少许杂质覆盖,这是腐蚀溶解的部分 AAO 模板仍未完全脱离所造成的。图 12 是腐蚀 5 min 的样品形貌图,纳米管阵列端面更加清晰。当然腐蚀时间过长

会导致模板崩塌,对样品制备也是不利的,因此需要控制腐蚀时间在 5~7 min 内。

2.4 $\text{SiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ 纳米阵列的成型机理

正硅酸乙酯的水解缩合反应分 3 步,第 1 步是正硅酸乙酯水解形成羟基化产物和相应的醇,羟基化产物也称硅酸。第 2 步是硅酸之间或者正硅酸乙酯之间发生缩合反应形成胶体状态混合物。第 3 步是形成的低聚物继续聚合形成硅三维网络结构,反应历程如式 1~3 所示。在正硅酸乙酯的实际反应过程中,第 1 步水解反应和第 2 步缩合反应是同时进行的,所以我们称这 2 步生产的混合物为溶胶,第 3 步聚合反应生产的三维网络结构称为凝胶。



采用本文的工艺方法,首先配置好掺杂稀土的溶液,由于此时的溶液黏度很小,很容易进入模板的纳米孔洞中,在毛细管作用力的影响下,较稀的溶胶首先延管壁渗透,因此孔内壁附近的离子浓度显然比孔中心位置的浓度大,该步骤等于利用 AAO 模板将正硅酸乙酯的水解、缩合过程限制在模板的纳米孔洞内,使其按照正硅酸乙酯的溶胶凝胶机理反应,在纳米孔洞内反应;然后在低温干燥溶胶,形成凝胶;最后经过合适的热处理工艺,得到致密的 $\text{SiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ 纳米阵列。稀土掺杂浓度大小和低温干燥时水分挥发速率的控制是形成纳米管的关键。溶胶中离子浓度越高,在纳米孔洞内的浓度梯度越不明

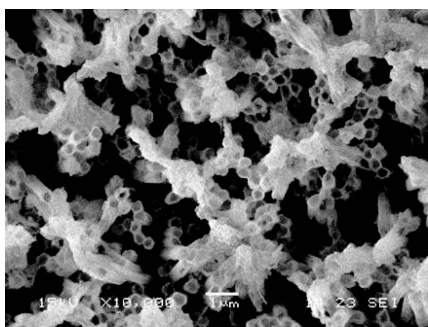


图 11 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 腐蚀 2 mins 样品 SEM 图

Fig.11 SEM images of sample eroded with $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH for 2 min

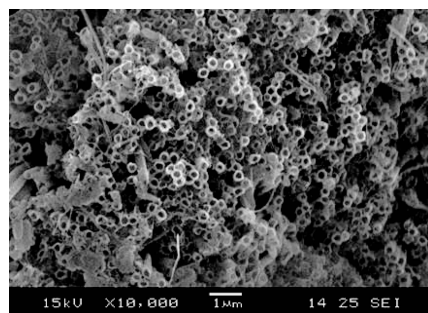


图 12 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 腐蚀 5 mins 样品 SEM 图

Fig.12 SEM images of sample eroded with $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH for 5 min

显,因此容易得到线状阵列;在低温(50~80 ℃)下进行长时间缓慢烘干水分,水分挥发的速率强烈影响纳米管的形貌,如果水分挥发过快,容易直接形成纳米线,或者形成长径比小且管壁厚度不均的纳米管;而水分缓慢挥发,则可以得到形貌良好的纳米管。因此,要制备 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 纳米管阵列,需要控制稀土掺杂浓度和低温干燥时的水分挥发速率,这样才能得到长径比较大的纳米管结构。基于以上的实验事实,模拟 AAO 模板中纳米管形成过程的机理如图 13 所示。

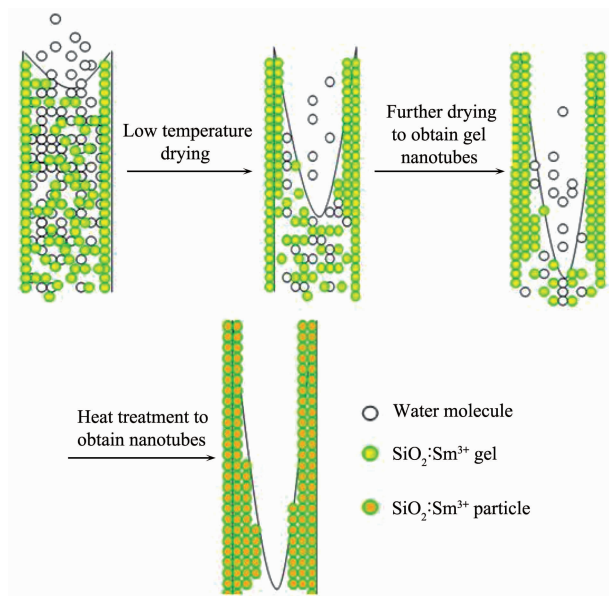


图 13 AAO 孔道中 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 纳米管形成机理图示

Fig.13 Formation mechanism of $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ nanotubes in the AAO channel

3 结 论

采用溶胶凝胶法在 AAO 模板内生长了 $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ 纳米阵列。FTIR 分析显示样品位于 960 cm^{-1} 的吸收峰归属于 Si-O-Sm 键的变形振动,表明 Sm^{3+} 进入 SiO_2 网络结构。纳米阵列生长机理分析认为稀土掺杂浓度大小和水分挥发速率的控制是形成纳米管结构的关键。 Sm^{3+} 掺量小于 5mol% 易于形成管状阵列,随着 Sm^{3+} 掺量的增大纳米阵列的形貌由管状

向线状转变。此外腐蚀清洗等后处理工序也影响到纳米阵列的成型。

参考文献:

- [1] Dong X T, Hong G Y. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2005**,**21** (4): 555-538
- [2] Tang Q, Shen J M, Zhou W J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**(23):3103-3106
- [3] Louis C, Roux S, Ledoux G, et al. *Adv. Mater.*, **2004**,**16**(23/24):2163-2166
- [4] Zhao D, Qin W P, Zhang J S, et al. *Chem. Lett.*, **2005**,**34**(3): 366-369
- [5] Yu M, Lin J, Fang J. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**(7):1783-1791
- [6] YIN Yi-Dong(尹贻东), HONG Guang-Yan(洪广言). *Chem. J. Chinese. Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2005**,**6**(10):1795-1798
- [7] Patra C R, Alexandra G, Patra S, et al. *New J. Chem.*, **2005**, **29**(5):733-736
- [8] Yang Z, Huang Y, Dong B, et al. *J. Solid State Chem.*, **2005**, **178**(4):1157-1159
- [9] Xie Z X. *J. Solid State Chem.*, **2007**,**12**(4):127-131
- [10] Wu G S. *Mater. Res. Bull.*, **2004**,**12**(39):1023-1028
- [11] Wu G S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**(12):5976-5977
- [12] Chu S Z, Wada K, Inoue S, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**(1): 266-272
- [13] Tan W M, Lu C H, Ni Y R, et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(4):635-640
- [14] Selvaraj M, Pandurangan A, Seshadri K S, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**,**242**(2):347-364
- [15] Yin W. *Chinese J. Lumin.(Faguang Xuebao)*, **2005**,**26**(8): 473-477
- [16] Qiu J B, Liu Y Z, Li Z S, et al. *J. Chinese Rare Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2002**,**20**(Spec. Issue):19-20
- [17] Selvaraj M, Pandurangan A, Seshadri K S, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**,**242**(2):347-364
- [18] Ge X G, Shi L Wei J X, et al. *J. Rare Earths*, **2007**,**25**(5): 321-328
- [19] Kamal M S K. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**,**315**(2):562-568
- [20] Xie Z X. *J. Solid State Chem.*, **2007**,**12**(21):69-73