

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 200325006

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

利用氧化铝模板制备一维纳米材料

Synthesis of one-dimensional Nanomaterials by anodic aluminum
oxide templates

林志为

指导教师姓名: 郑兰荪 院士

专业名称: 无机化学

论文提交日期: 2006年6月

论文答辩日期: 2006年6月

学位授予日期: 2006年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006年6月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机关送交论文的纸质版和电子版，有权将论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密 ()，在 年解密后适用本授权书。

2、不保密 ()

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名:

日期: 年 月 日

导师签名:

日期: 年 月 日

目 录

摘要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
§1.1 引言	1
§1.2 纳米材料的概述	1
1.2.1 纳米材料的概念	1
1.2.2 纳米材料的性质	2
§1.3 纳米材料的模板法制备	6
1.3.1 “软模板”法制备纳米材料	7
1.3.2 “硬模板”法制备纳米材料	8
§1.4 低维纳米材料的性能及其应用	9
§1.5 本论文的选题背景和主要研究内容	10
参考文献	12
第二章 阳极氧化铝模板基本理论与制备	15
§2.1 前言	15
§2.2 多孔氧化铝模板的结构与生长机理	16
2.2.1 阳极氧化铝薄膜的结构模型	16
2.2.2 多孔氧化铝模板的生长理论	19
2.2.3 影响氧化铝模板结构的条件	20
§2.3 实验部分	21
2.3.1 制备氧化铝模板的装置	21
2.3.2 制备氧化铝模板的装置以及方法的改进	22
2.3.3 氧化铝模板的制备	22
2.3.4 氧化铝模板的表征仪器	23
§2.4 结果与讨论	23
2.4.1 氧化铝模板的电镜表征	23

2.4.2 氧化铝模板的荧光光谱	26
本章小结	27
参考文献	28
第三章 阳极氧化铝模板中制备银纳米线及其表征	30
§3.1 前言	30
§3.2 实验部分	31
3.2.1 银纳米线的制备	31
3.2.2 表征仪器	31
§3.3 结果与讨论	32
3.3.1 银纳米线的电镜表征	32
3.3.3 银纳米线的 XRD 表征	35
3.3.3 银纳米线的紫外光谱与荧光光谱	36
3.3.4 银纳米线的生长机理	37
本章小结	38
参考文献	39
第四章 稀土氧化物纳米管的制备	42
§4.1 前言	42
§4.2 实验部分	44
4.2.1 实验	44
4.2.2 表征仪器	44
§4.3 结果与讨论	44
4.3.1 稀土氧化物纳米管的表征	44
4.3.2 竹节状稀土氧化物纳米管表征与机理探讨	50
§4.4 稀土氧化物纳米管的发光性质	52
本章小结	55
参考文献	57

第五章 二氧化钛纳米管以及荧光材料的合成与表征	59
§5.1 前言.....	59
§5.2 二氧化钛纳米管的制备与表征.....	59
5.2.1 实验.....	59
5.2.2 表征仪器.....	60
5.2.3 结果与讨论.....	60
§5.3 掺杂铈的二氧化钛纳米材料的研究.....	64
5.3.1 铈掺杂二氧化钛纳米管的制备.....	65
5.3.2 铈掺杂二氧化钛纳米管的表征与结果讨论.....	66
5.3.2 铈掺杂二氧化钛纳米粉末的荧光性质的研究.....	68
本章小结	72
参考文献	74
第六章 硅基氧化铝模板的初步探索以及展望	76
§6.1 前言.....	76
§6.2 硅基氧化铝模板实验与结果.....	76
6.2.1 实验.....	76
6.2.2 结果表征.....	76
§6.3 多孔硅实验与结果.....	78
6.3.1 实验.....	78
6.3.2 结果表征.....	78
§6.4 全文总结与展望.....	80
6.4.1 全文主要创新.....	80
6.4.2 展望.....	80
参考文献	81
附录：在学期间主要成果	82
致谢	83

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter I Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Summary of nanomaterials	1
1.2.1 Basic of nanomaterials.....	1
1.2.2 Properties of nanomaterials.....	2
1.3 Synthesis of nanomaterials	6
1.3.1 Preparation of nanomaterials by soft-template.....	7
1.3.2 Preparation of nanomaterials by hard-template.....	8
1.4 Properties and applications of nanostructures	9
1.5 Background and objectives of this dissertation	10
References	12
Chapter II The basic theory and application of AAO	15
2.1 Introduction	15
2.2 The Structure and growth mechanism of AAO	16
2.2.1 The structure models of AAO.....	16
2.2.2 The growth mechanism of AAO.....	19
2.2.3 Influence of the conditions on the structure of AAO.....	20
2.3 Experiment section	21
2.3.1 Experimental facility.....	21
2.3.2 Improvement of the experimental facility and method.....	22
2.3.3 Preparation of AAO.....	22
2.3.4 Instruments.....	23
2.4 Results and Discussions	23
2.4.1 Characterization of AAO.....	23

2.4.2 Fluorescence spectrum of AAO.....	26
Conclusions	27
References.....	28
Chapter III The synthesis and characterization of silver nanowires in AAO using sol-gel method.....	30
3.1 Introduction.....	30
3.2 Experiment section.....	31
3.2.1 Preparation of silver nanowires.....	31
3.2.2 Instruments.....	31
3.3 Results and discussion.....	32
3.3.1 Electron microscope of silver nanowires.....	32
3.3.2 XRD of silver nanowires.....	35
3.3.3 UV-vis and Fluorescence characterization of silver nanowires.....	36
3.3.4 The growth mechanism of silver nanowires.....	37
Conclusions	38
References.....	39
Chapter IV Preparation of rare earth oxides nanotubes.....	42
4.1 Introduction.....	42
4.2 Experimental section.....	44
4.2.1 Experimental.....	44
4.2.2 Instruments.....	44
4.3 Experimental section.....	44
4.3.1 Characterization of rare earth oxides nanotubes.....	44
4.3.2 Characterization and mechanism of bamboo-like nanotubes of rare earth oxides.....	50

4.4 Fluorescence properties of bamboo-like nanotubes of rare earth oxides	52
Conclusions	55
References	57

Chapter V Preparation and characterization of ThO₂ nanotubes and Fluorescence nanomaterials59

5.1 Introduction	59
5.2 Preparation and characterization of ThO₂ nanotubes	59
5.2.1 Experimental.....	59
5.2.2 Instruments.....	60
5.2.3 Results and discussions.....	60
5.3 Research on Eu-doped ThO₂ nanomaterials	64
5.3.1 Preparation of Eu-doped ThO ₂ nanotubes.....	65
5.3.2 Characterization and discussion of Eu-doped ThO ₂ nanotubes.....	66
5.3.2 Research on Fluorescence properties of Eu-doped ThO ₂ product.....	68
Conclusions	72
References	74

Chapter VI Research of AAO on silicon and prospect.....76

6.1 Introduction	76
6.2 Experiment and results of AAO on silicon	76
6.2.1 Experimental.....	76
6.2.2 Results.....	76
6.3 Experiment and results of porous silicon	78
6.3.1 Experiment.....	78
6.3.2 Result.....	78
6.4 Summarize and prospect	80

6.4.1 Innovation.....	80
6.4.2 Prospect.....	80
References.....	81
Appendix.....	82
Acknowledgements.....	83

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要

一维纳米材料因其独特的电学、光学、磁学和化学性质，在化工、医药、生物、军事等重要领域均有广阔的应用前景，其制备和性能研究具有重要的意义。

在一维纳米材料的制备方法中，多孔氧化铝模板由于具有典型的自组织结构、孔径大小一致、尺寸可控、排列规则等优点，成为制备一维纳米材料最常用且最有效的方法之一。

本论文以多孔氧化铝为模板，结合溶胶-凝胶法，建立了在温和条件下制备纳米线和纳米管的一种简便方法，为制备新型功能性低维纳米材料提供了新的思路。主要包括以下几个方面的内容：

1. 在自制的装置中，采用电化学阳极氧化法制备了高度有序的多孔氧化铝有序阵列模板，并进行了TEM、SEM表征和荧光性质讨论。实验中简化了前期处理，改进了实验装置，使得实验过程操作简单，设备以及溶剂简单易得。

2. 在氧化铝模板中，采用溶胶-凝胶法合成了由银单晶纳米棒连接成的银纳米线，对银纳米线进行了TEM、XRD、UV-vis、荧光等一系列的表征，并对其生成机理进行了探索。

3. 不添加任何成胶剂，直接将稀土盐类在水浴条件下加热形成溶胶，然后利用氧化铝模板的限域作用，制备了稀土系列氧化物纳米管，并对其进行了形貌和结构的表征。通过控制溶胶的粘稠程度，得到了稀土氧化物竹节状纳米管。在与文献报道的竹节碳纳米管的生长机理比较之后，提出了稀土氧化物竹节状纳米管浓度差异生长机制。

4. 首次合成了二氧化钽纳米管和铈掺杂的二氧化钽纳米管。经过表征证明二氧化钽纳米管具有立方晶型结构，表明了三价铈离子成功地掺入到二氧化钽晶格中。用XRD比较了掺杂不同铈浓度的二氧化钽产物之后，发现随着掺杂浓度的增加，二氧化钽出现晶格收缩。测试不同掺杂浓度下的样品荧光，发现可见光区有三个强峰。在相对较低的浓度范围内，随着浓度的增加，峰强度有所下降。结合文献，表明发光是由于三价铈离子掺杂到了二氧化钽的晶格中，没有改变二氧化钽原有的 O_h 对称性。

5. 选用草酸作为电解液，阳极氧化电子束蒸发在硅基上的铝膜，获得了一定有序度的硅基多孔氧化铝纳米孔阵列。并以此为掩模板，制得了孔径较大的多

孔硅。

关键词：氧化铝模板；纳米材料；溶胶-凝胶法；稀土；硅基模板

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

A great deal of attention has been paid to one-dimensional nanomaterials due to their particular electrical, optical, magnetic and chemical properties, which induce their extensive potential applications in many fields, such as chemical industry, medicine. Hence researches on the preparation and properties of one dimensional nanomaterials are hot topics in material science. Anodic aluminum oxide (AAO) templates are usually used as hard template to prepare one-dimensional nanomaterials for their typical self-organization structure, thermal stability and adjustable pore size and depth.

The main goal of our research is to synthesize nanowires and nanotubes with the assistance of porous alumina template and the sol-gel method. The major results of the thesis are listed below:

1. AAO templates were prepared by aluminum anodizing in improved homemade equipment and the procedure of prior treating was also simplified, which are contrasted with literatures. The structure of as-prepared AAO templates were characterized by TEM and SEM, and the photoluminescence property of AAO was also discussed.

2. Silver nanowires have been synthesized by the sol-gel method in AAO templates, which the diameter and length of the as-prepared correspond to the pore size and pore length of the template. SEM, TEM, SEAD and XRD have been employed to elucidate the structure of the silver nanowires. The results show that the silver nanowire consists of several short single crystal nanorods jointed together. A growth mechanism of silver nanowires is proposed.

3. Rare earth oxide nanotubes were prepared by sol-gel method without any glue in water bath using rare earth salts. The shape and structure of the nanotubes were characterized by many means. And bamboo-like nanotubes were also obtained through controlling the viscous degree. After compared with the mechanism of carbon bamboo-like nanotubes, the concentration difference mechanism of bamboo-like nanotubes of rare earth oxides was put forward.

4. Thorium oxide (ThO_2) and Eu-doped thorium oxide nanotubes were synthesized for the first time using the sol-gel method in AAO. Several means were applied to characterize the morphology and structure of the as-prepared nanotubes. It has been demonstrated that Eu^{3+} ions are homogeneously doped into the ThO_2 crystal lattice. The optical properties resulting from Eu-doped products were investigated by means of photoluminescence spectroscopy, which strong visible light emissions were observed at low doping concentration and the luminescent intensity decreased at high doping concentration. The luminescent center are concluded to be the Eu^{3+} ions in the cubic (O_h) sites rather than the C_{3v} sites, which well account for the decrease of luminescent intensity at high doping concentration.

5. The anodic porous alumina membranes were prepared directly on a silicon substrate by using oxalic acid as electrolyte. The AAO form on the silicon substrate could be used as a template or mask for preparation of porous silicon.

Key words: Anodic Aluminum Oxide (AAO); Nanomaterials; Sol-Gel Method; Rare Earth; AAO on Silicon

第一章 绪论

§ 1.1 引言

新材料是高新技术发展的基础，是人类社会发展的里程碑。新材料的开发与应用在促进人类社会进步上起了极为关键的作用，人类文明史上的石器时代、铜器时代、铁器时代的划分就是以所用材料命名的，而高分子材料的出现和广泛应用则将人类社会带进所谓的“塑料时代”。

材料、能源、信息是当代技术的三大支柱，其中信息与能源技术的发展离不开材料技术的支持。20世纪80年代中期发展起来的纳米材料，由于其独特的小尺寸效应、表面和界面效应、以及量子尺寸效应，在光、声、电、磁、热、力学和催化等方面呈现出许多奇特的性能，在高新技术领域有着极为广阔的应用前景，逐渐成为材料科学领域中研究的热门课题。1990年7月，在美国巴尔的摩召开的首届国际纳米科学技术会议(Nanoscale Science & Technology, NST)上，正式把纳米材料科学作为材料学科的一个新的分支。从此，一个微观基础理论与当代高科技紧密结合的新型学科——纳米材料学正式诞生，并一跃进入当今材料科学的前沿领域。

钱学森院士曾预言：“纳米材料和纳米以下的结构将是下一阶段科技发展的重点，会是一场技术革命，从而将是21世纪的又一次产业革命”。诺贝尔获得者罗霍尔也曾说：“70年代重视微米的国家如今都成为发达国家，现在重视纳米技术的国家很可能成为下一世纪的先进国家”。因此，科学家们把纳米材料誉为“21世纪最有前途的材料”^[1-3]。

§ 1.2 纳米材料的概述

1.2.1 纳米材料的概念

最早提出纳米概念的是诺贝尔奖获得者理查德·费曼。他在二十世纪五十年代末的美国物理年会上提出一个极富远见的设想：若能从原子和分子水平上控制

物质,将使物体出现许多新的效应和超出寻常的特性。这个预言精辟地指出了纳米体系的地位和作用,有预见性地概括了材料科学发展的一个新的动向。此后五十年间,纳米材料已成为新材料研究中最富有活力的生长点。

纳米(nm)是英文nanometer的音译,是物理学上的一个度量单位,正好处于以原子、分子为代表的微观世界和人类活动空间为代表的宏观世界之间,是物理、化学、材料科学、生命科学及信息科学发展的新领地。1纳米是1米的十亿分之一,相当于10个氢原子一个一个排列起来的长度。

在纳米材料发展初期,纳米是指纳米颗粒和由它们构成的纳米薄膜与固体。现在广义地讲纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1~100nm)或由它们作为基本单元构成的材料。根据原子材料的对称性和有序度,同传统材料一致,纳米固体材料可以分为纳米晶态、纳米非晶态和纳米准晶态材料;按照空间维数划分,纳米材料可以分为四类:空间三维尺度均在纳米尺度的纳米微粒、团簇、量子点(零维);空间中的二维尺度均为纳米尺度的纳米线、纳米管等(一维);空间有一维是纳米尺度的薄膜、分子束外延膜等(二维);纳米块状材料,如气凝胶等(三维)。

1.2.2 纳米材料的性质

当粒子尺寸进入纳米量级时,由于其本身或组成基元尺寸的原因,它能够产生不同于传统固体材料的显著的表面与介面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等特点,因而展现出许多奇异的力学、电学、磁学、光学、热学等特性,在催化、滤光、光吸收、医药、磁介质等方面有广阔的应用前景,进而推动基础研究的发展^[4-7]。

1.2.2.1 纳米材料的基本性质

1. 量子尺寸效应^[8-11]

当粒子尺寸下降到或小于某一值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级,以及纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级而使得能隙变宽的现象,称为纳米材料的量子尺寸效应。久保等^[12,13]采用单电子模型求得导体超微粒子的能级间距 $\delta=4E_F/3N$,其中 E_F 为费

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库