

钛酸锶钡纳米管的制备及其红外吸收性能研究

邹超 徐智谋 马智超 武兴会 彭静

Preparation of BST nanotube and its infrared absorption properties

Zou Chao Xu Zhi-Mou Ma Zhi-Chao Wu Xing-Hui Peng Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 118101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.118101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.118101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I11>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

溶胶凝胶自燃烧法合成金属与合金材料研究进展

Progress in sol-gel autocombustion synthesis of metals and alloys

物理学报.2015, 64(9): 098101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.098101>

具有形状记忆效应的新型智能阻尼材料及其热弹性力学性能研究

Research on the shape memory effect and thermalelasticity of a novel intellectual damping material

物理学报.2012, 61(16): 168102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.168102>

基于分形多孔介质三维网络模型的非混溶两相流驱替数值模拟

Numerical simulations of immiscible two-phase flow displacement based on 3D network model for fractal porous media

物理学报.2011, 60(9): 098103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.098103>

超长 (n,n) 型碳纳米管的密度泛函理论研究

Theoretical study on the ultra long armchair (n,n) single walled carbon nanotubes with first principle density functional theory

物理学报.2011, 60(9): 098111 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.098111>

## 钛酸锶钡纳米管的制备及其红外吸收性能研究\*

邹超<sup>1)</sup> 徐智谋<sup>1)†</sup> 马智超<sup>1)</sup> 武兴会<sup>1)</sup> 彭静<sup>2)</sup>

1)(华中科技大学光学与电子信息学院, 武汉 430074)

2)(武汉科技大学理学院, 武汉 430081)

(2014年9月25日收到; 2014年12月27日收到修改稿)

首次采用溶胶凝胶法结合通孔阳极氧化铝模板, 成功制备出了钛酸锶钡纳米管. 该制备工艺简单、易实现而且成本低. 首先制备通孔阳极氧化铝模板和钛酸锶钡溶胶, 然后通过浸渍加上匀胶的方法将钛酸锶钡溶胶引入到通孔阳极氧化铝模板的纳米孔洞中, 最后在 650 °C 下煅烧 1 h 形成钛酸锶钡纳米管. X 射线衍射 (XRD) 证明, 制得的钛酸锶钡纳米管为立方钙钛矿相, 主要沿 (110) 晶向生长. 扫描电子显微镜 (SEM) 显示, 钛酸锶钡纳米管外径、内径和管长分别为 75 nm, 50 nm, 16 μm. 傅里叶变换显微红外光谱仪 (FTIR) 测试结果表明在波数为 1350—1650 cm<sup>-1</sup> 红外波段, 阳极氧化铝/钛酸锶钡纳米管复合结构较钛酸锶钡薄膜有两处明显的吸收峰, 吸收峰位于 1470 和 1550 cm<sup>-1</sup> 处, 与通孔阳极氧化铝模板相比其吸收峰强度高出一倍, 最后分析了出现这一现象的可能原因.

**关键词:** 溶胶凝胶, 通孔阳极氧化铝, 钛酸锶钡纳米管, 红外吸收

**PACS:** 81.20.Fw, 81.05.Rm, 81.07.De, 78.67.Ch

**DOI:** 10.7498/aps.64.118101

## 1 引言

近年来, 随着环境保护和人类社会可持续发展的需求, 人们的目光更多地投向了无铅系铁电材料. 钛酸锶钡 (BST) 铁电材料具有高介电常数、低介电损耗、居里温度随组成改变以及介电常数随电场改变而发生非线性变化等特点, 在动态随机存储器<sup>[1-3]</sup>、热释电红外探测器<sup>[4-6]</sup>、微波调谐器件等<sup>[7-9]</sup>领域具有广阔的应用前景, 成为铁电集成器件领域研究最为广泛的材料之一. 由于纳米材料具有量子尺寸效应、量子隧道效应等特有的性质, 使得 BST 纳米材料更加具有研究意义.

自 Masuda 等<sup>[10]</sup> 在 1995 年提出阳极氧化铝 (anodic aluminum oxide, AAO) 的制备方法后, 由于其制备工艺简单, 易实现而且成本极低, 其特征尺寸如孔径、孔深、孔间距能够通过改变实验条件很容易进行调整, 所以被广泛应用在各种纳米材料<sup>[11,12]</sup> 和光电器件<sup>[13,14]</sup> 的制备中.

本研究首次利用溶胶凝胶法结合通孔 AAO 模板制备出了 BST 纳米管. 选用二次阳极氧化法制备通孔 AAO 模板, 采用浸渍加上匀胶的方式将 BST 溶胶引入到通孔 AAO 模板的纳米孔洞中, 最后在高温下煅烧形成 BST 纳米管. 得到的 BST 纳米管为立方钙钛矿相, 孔径大小均一、排列均匀整齐, 最后测试分析了 AAO/BST 纳米管复合结构在 1350—1650 cm<sup>-1</sup> 波段的红外吸收性能.

## 2 实验部分

## 2.1 BST 溶胶制备

根据 Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> 的化学计量比, 配制 50 ml 浓度为 0.4 mol/L 的 BST 溶胶. 按比例取乙酸锶、乙酸钡溶于冰乙酸形成 Sr, Ba 的前驱液, 将适量的钛酸四正丁酯溶于乙酰丙酮形成 Ti 的前驱液, 将两前驱液和乙二醇甲醚以及一定量的聚乙烯吡咯烷酮充分混合, 在 70 °C 下磁力搅拌 2 h, 最后用

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61474048, 61076042) 和国家重大科学仪器设备开发专项 (批准号: 2011YQ16000205) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xuzhimou@mail.hust.edu.cn

乙二醇甲醚定容得到稳定的BST溶胶<sup>[15]</sup>.

## 2.2 通孔AAO模板制备

选用高纯度铝箔(纯度为99.99%,直径为4 cm,厚度为500  $\mu\text{m}$ ),先用丙酮和乙醇清洗,然后用去离子水冲洗,烘干后进行电化学抛光.选择抛光液为高氯酸和乙醇(体积比为1:4)的混合溶液,石墨板作阴极,铝箔作阳极,电压40 V,温度5  $^{\circ}\text{C}$ ,电化学抛光时间8 min.随后用大量去离子水冲洗表面残留物,烘干后备用.对上述处理好的铝箔进行第一次阳极氧化,电解液为0.3 mol/L的草酸溶液,氧化电压为40 V,氧化温度为5  $^{\circ}\text{C}$ ,氧化时间为4 h.然后将第一次氧化后的铝箔浸泡在温度为60  $^{\circ}\text{C}$ 质量分数为1.8%的铬酸和质量分数为6.1%的磷酸混合溶液中8 h,以除去第一次阳极氧化生成的氧化膜,同时在铝基体表面留下规整的周期性凹坑.然后进行第二次阳极氧化,氧化条件与第一次氧化条件一致,氧化时间为5 h.再用 $\text{CuCl}_2$ 去铝基,最后将去掉铝基的单通AAO模板正面朝上漂浮在50  $^{\circ}\text{C}$ 质量分数为5%的磷酸水溶液上9 min除去AAO阻挡层,得到通孔AAO模板<sup>[16]</sup>.

## 2.3 BST纳米管、薄膜制备

将通孔AAO模板黏附在洗净的硅片上,在模板上面滴加BST溶胶浸渍20 min,然后先以低转速400 r/min匀胶10 s,再以3000 r/min匀胶30 s,在120  $^{\circ}\text{C}$ 下干燥6 min,重复上述浸渍、匀胶和干燥的过程3次.最后进行煅烧,煅烧工艺参考了Katarzyna Osińska等<sup>[17]</sup>的研究,先将温度升至170  $^{\circ}\text{C}$ 维持10 min以除去水和部分有机物,再将温度升至400  $^{\circ}\text{C}$ 维持10 min,最后升温至650  $^{\circ}\text{C}$ 煅烧1 h,在通孔AAO模板的纳米孔洞中形成BST纳米管.

通过匀胶的方法制备BST薄膜.在洗净的硅片上滴加BST溶胶,然后先以低转速400 r/min匀胶10 s,再以3000 r/min匀胶30 s,在120  $^{\circ}\text{C}$ 下干燥6 min,重复匀胶和干燥的过程3次,最后进行煅烧.BST薄膜与纳米管煅烧流程一致.

## 3 结果与讨论

### 3.1 SEM分析

如图1所示,通孔AAO模板孔径大小均一,表面规整.图1(a)表明模板孔径约为75 nm,图1(b)

显示二次阳极氧化5 h并通孔后的AAO模板厚度约为16  $\mu\text{m}$ .

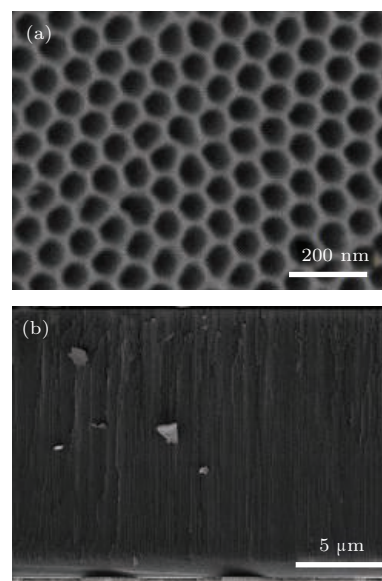


图1 通孔AAO模板SEM图 (a)表面SEM图;(b)截面SEM图

Fig. 1. SEM images of the through-hole AAO template: (a) SEM image of its surface; (b) SEM image of its cross-section.

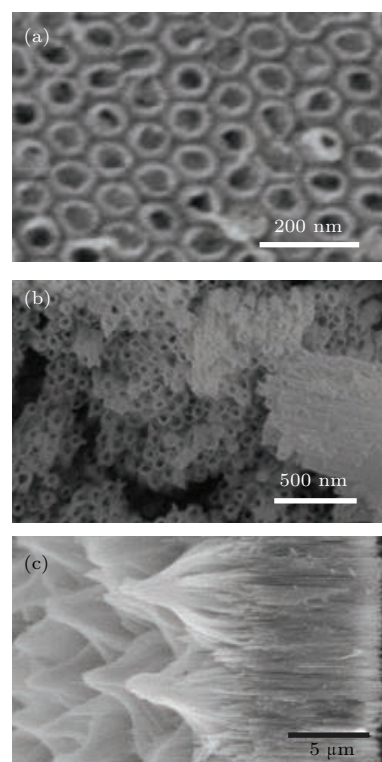


图2 BST纳米管SEM图 (a)表面高倍SEM图;(b)表面低倍SEM图;(c)截面SEM图

Fig. 2. SEM images of BST nanotubes: (a) high power SEM image of the surface; (b) low power SEM image of the surface; (c) SEM image of the cross-section.

图2为制备的BST纳米管的形貌图。如图2(a)所示, BST纳米管外径约为75 nm, 内径约为50 nm。从图2(b)中可以看出通孔AAO模板的孔洞全被BST纳米管填充。图2(c)显示BST纳米管的长度约为16 μm。图2(c)中显示纳米管的一端呈倾倒和聚集状态, 这是由于样品中作为骨架的AAO模板经过2 mol/L NaOH溶液腐蚀5 min后被部分溶解, 使BST纳米管失去了支架。从图2中分析出的BST纳米管相关参数与通孔AAO模板的孔径大小、厚度相匹配。

### 3.2 EDS与XRD分析

图3为经过2 mol/L NaOH溶液腐蚀5 min后清洗烘干得到的AAO/BST纳米管复合结构的EDS图谱, 图谱中存在Ba, Sr, O, Ti, Al的特征峰, 其中Al峰来源于通孔AAO模板, Ba, Sr, Ti峰的存在则初步表明纳米管包含Ba, Sr, Ti这些元素。

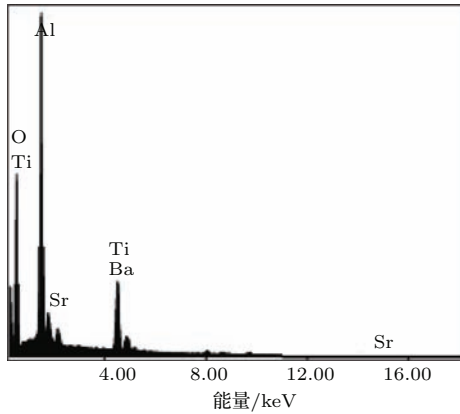


图3 AAO/BST纳米管复合材料EDS图  
Fig. 3. EDS image of AAO/BST nanotubes.

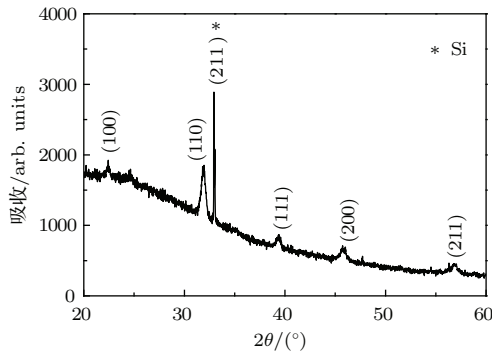


图4 AAO/BST纳米管复合材料XRD图谱  
Fig. 4. XRD pattern of AAO/BST nanotubes.

采用X射线衍射仪分析了BST纳米管(含AAO模板)的相结构。如图4所示, 衍射峰主要由Si峰和BST峰组成。Si峰的出现是由于AAO/BST

纳米管复合结构是用的硅片做的衬底。BST纳米管主要沿(110)晶向生长, 和Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>薄膜标准立方钙钛矿结构(110)峰对应的31.89°非常接近, 其他衍射峰也与标准立方钙钛矿结构衍射峰相匹配, 由此表明制备出的纳米管属于立方钙钛矿结构。

### 3.3 红外吸收性能分析

对BST薄膜、AAO/BST纳米管以及AAO模板的红外吸收性能进行测试得到如图5所示的红外吸收光谱。从图中可以看出, 在1350—1650 cm<sup>-1</sup>波段, BST薄膜的吸收高出AAO模板和AAO/BST纳米管复合结构很多, 但没有明显的吸收峰; 而AAO模板和AAO/BST纳米管复合结构均有两处吸收峰, 分别在1470和1550 cm<sup>-1</sup>处, 并且复合结构的吸收峰强度高出AAO模板一倍多。AAO模板的这两处吸收峰在Ali等<sup>[18]</sup>的红外吸收研究中有显示, 可能是由于吸收峰比较微弱, 所以他们并未分析这两处微弱峰出现的原因。Qin等<sup>[19]</sup>利用AAO模板结构模拟设计了一种光俘获结构, 提高了光的吸收性能, 所以可以认为AAO模板微弱的吸收峰与AAO模板的纳米孔道特殊结构相关。AAO/BST纳米管复合结构的吸收性能比AAO模板高出一倍多, 可能是由于两方面的原因, 一方面是形成了BST纳米管阵列, 纳米管中间是狭长的空隙, 当光到达复合结构表面时, 这些微小的空隙如同无数个陷阱, 使光线在其中多次反射后不容易逸出, 具有一定的光俘获能力, 起到了吸收增强的作用; 另一方面, AAO模板孔洞中多了一层BST纳米管结构, 在层间界面处会产生空间电荷层, 具有介电增强效应, 其介电常数增大, 而介电常数增大在一定波长范围内会引起光吸收系数增大。

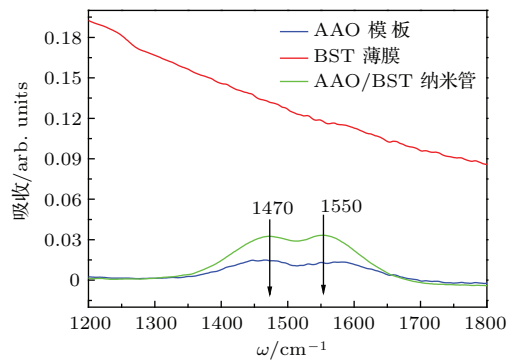


图5 (网刊彩色) 红外吸收光谱  
Fig. 5. (color online) FTIR spectra of AAO/BST nanotubes.



## 4 结 论

首次利用溶胶凝胶法结合通孔AAO模板成功制备出了BST纳米管, 纳米管长约为16  $\mu\text{m}$ , 外径约为75 nm, 内径约为50 nm. 利用二次阳极氧化法制备通孔AAO模板, 采用浸渍加上匀胶的方式将BST溶胶引入到通孔AAO模板纳米孔洞中, 最后在高温下煅烧形成BST纳米管. 可以通过调整浸渍时间和重复次数控制所得纳米管的内径, 通过选用不同厚度的AAO模板以及不同的匀胶速度来控制生成的纳米管的外径和长度. 最后测试表明了1350—1650  $\text{cm}^{-1}$  波段, AAO/BST纳米管复合结构综合了BST薄膜与AAO模板的红外吸收性能的优势. 本研究制备BST纳米管的方法简单、成本低, 是一种可以用来制备其他纳米管材料的有效方法.

## 参考文献

- [1] Hwang C S 1998 *Mater. Sci. Eng. B* **56** 178
- [2] Balachandran R, Ong B H, Wong H Y, Tan K B, Muhamad Rasat M 2012 *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** 11895
- [3] Chang H J, Moon K P, Seong I W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 262107
- [4] Zhang T J, Huang H, Chen R 2011 *Ferroelectrics* **410** 137
- [5] Cheng J G, Tang J, Meng X J, Guo S L, Chu J H 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 1421
- [6] Zhang G Z, Jiang S L, Zeng Y K, Zhang Y Y, Zhang Q F, Yu F, Wang J 2011 *Phys. Status Solidi A* **208** 11 699
- [7] Friederich A, Kohler C, Nikfalazar M, Wiens A., Sazegar M, Jakoby R, Bauer W, Binder J R 2014 *J. Eur. Ceram. Soc.* **34** 2925
- [8] Schafranek R, Andre G, Balogh A, Enz T, Zheng Y L, Scheele P, Jakoby R, Klein A 2009 *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** 1433
- [9] Zhang M W, Zhai J W, Shen B, Yao X 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 3883
- [10] Masuda H, Fukuda K 1995 *Science* **268** 1466
- [11] Zhang Z, Xu Z M, Sun T Y, Xu H F, Chen C H, Peng 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 018102 (in Chinese) [张铮, 徐智谋, 孙堂友, 徐海峰, 陈存华, 彭静 2014 物理学报 **63** 018102]
- [12] Li Q, Wang K G, Dang W J, Hui D, Ren Z Y, Bai J T 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5851 (in Chinese) [李强, 王凯歌, 党维军, 惠丹, 任兆玉, 白晋涛 2010 物理学报 **59** 5851]
- [13] Xu C L, Li H, Zhao G Y, Li H L 2006 *Mater. Lett.* **60** 2335
- [14] Banerjee P, Perez I, Henn-Lecordier L, Bok Lee S, W. Rubloff Gary 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 292
- [15] Yu J, Liao J X, Jin L, Wei X B, W P, WEI X B, Xu Z Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077701 (in Chinese) [俞健, 廖家轩, 金龙, 魏雄邦, 汪澎, 尉旭波, 徐自强 2011 物理学报 **60** 077701]
- [16] Cui J W, Wu Y C, Wang Y, Zheng H M, Xu G Q, Zhang X Y 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 5305
- [17] Katarzyna Osińska, Dionizy Czekał 2013 *J. Therm. Anal. Calorim.* **113** 69
- [18] Ali N, Duan X F, Jiang Z T, Goh B M, Lamb R, Tadich A, Poinern G E J, Fawcett D, Chapman P, Singh P 2014 *Appl. Surf. Sci.* **289** 560
- [19] Qin F F, Zhang H, Wang C X, Zhang J J, Guo C 2014 *Opt. Commun.* **331** 325

# Preparation of BST nanotube and its infrared absorption properties\*

Zou Chao<sup>1)</sup> Xu Zhi-Mou<sup>1)†</sup> Ma Zhi-Chao<sup>1)</sup> Wu Xing-Hui<sup>1)</sup> Peng Jing<sup>2)</sup>

1) (School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

2) (College of Science, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

( Received 25 September 2014; revised manuscript received 27 December 2014 )

## Abstract

$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  (BST) nanotubes are fabricated successfully by sol-gel method with the through-hole anodic aluminum oxide (AAO) template for the first time so far as we know. This fabrication method is easy to realize at low cost because the through-hole AAO template and the BST sol can be acquired easily at low cost, so this is very valuable in the fabrication of other similar nanostructures. First, the steady BST sol is prepared and the well aligned through-hole anodic aluminum oxide template is fabricated by a two-step anodization method; second, the BST sol is introduced into the ordered nanohole arrays of the through-hole AAO template by dipping and spinning; and finally, the samples are fired in air at 650 °C for 1 h to get BST nanotubes. X ray diffraction (XRD) patterns reveal that the BST nanotubes are of cubic perovskite structures, and grow mainly along [110] crystal orientation. Scanning electron microscope (SEM) results show that the thickness and pore size of the through-hole AAO template are about 16  $\mu\text{m}$  and 75 nm, respectively. The length, external and inner diameters of the BST nanotubes are about 16  $\mu\text{m}$ , 75 nm and 50 nm, respectively. Measurements of BST nanotubes give results highly matched with that of the through-hole AAO template. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) results shows that in the 1350—1650  $\text{cm}^{-1}$  waveband, the composite structure of AAO/BST nanotubes has two obvious absorption peaks which are respectively at 1470 and 1550  $\text{cm}^{-1}$ , while the BST film does not have; the absorption property of the composite structure is about two times of the pure through-hole AAO membrane. Finally, the possible reasons of this phenomenon about infrared absorption are discussed.

**Keywords:** sol-gel, through-hole anodic aluminum oxide, BST nanotube, infrared absorption

**PACS:** 81.20.Fw, 81.05.Rm, 81.07.De, 78.67.Ch

**DOI:** 10.7498/aps.64.118101

\* Project supported in part by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61474048, 61076042), and the Special Project on Development of National Key Scientific Instruments and Equipment of China (Grant No. 2011YQ16000205).

† Corresponding author. E-mail: [xuzhimou@mail.hust.edu.cn](mailto:xuzhimou@mail.hust.edu.cn)