doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2012.01.017

# 通过水溶性聚三钼酸盐制备纳米流体通道及系统

# 薛正升,徐炳吉,徐慧勇

(中国地质大学 信息工程学院,北京 100084)

**摘** 要:利用水溶性聚三钼酸盐纳米线作为牺牲材料,通过模板法制备了纳米流体通道,其关键技术在于 寻找到合适的牺牲材料。通过水溶液合成法,在常温常压下制备得到直径为 20~150 nm 的聚三钼酸盐纳米 线,这些水溶性的纳米线在截面积极小的纳米通道中,能通过纵向劈裂迅速增加有效溶液接触面积,达到快 速溶解的效果,能实现截面形状可控,是通道壁材料多样的纳米流体通道的理想牺牲材料。将纳米线与光刻 技术相结合,分析其制备过程,能清晰观察到纳米流体通道的形貌。该技术对于微纳流体器件及系统的研究 具有重要意义和价值。

## Fabrication of Fluidic Nanosystem with Water-dissolvable Trimolybdate Nanowires

XUE Zheng-sheng, XU Bing-ji, XU Hui-yong

(Faculty of Information Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100084)

**Abstract**: There is a template method for the fabrication of nanochannels with water-dissolvable nanowires as the sacrificial material. The core technology of this method is finding the appropriate sacrificial materials. These nanowires, diameters ranging from 20 nm to 150 nm and lengths up to a hundred microns, are fabricated at room temperature, one atmosphere, in aqueous solution. These nanowires can dissolve in aqueous quickly for observably increasing the surface with splitting. It is possible to obtain nanochannels with the desired shape of cross section, and desired types of channel material, such as metals and oxides, by photoetching technique. And the nanochannels as fabricated are examined by SEM. This technique shows a good potential for the development of various microfluidic and nanofluidic devices.

Key words: nanowire; polyoxometalate; nanofluidic channel; template method; water soluble; sacrificial material

## 0 引 言

近几年,纳米流体器件在多领域应用中发展 迅速,如纳米流体二极管,生物富集,选择性渗透 膜,分子生物分离等。纳米流体通道还可以被用 来研究在纳米尺度下流体、离子的传输特性。

横截面尺度、通道长度、截面形状和通道壁 材料等对纳米流体通道内流体的传输特性有很 大的影响,而就目前的纳米器件技术而言,如电 子束刻蚀(EBL),离子束刻蚀(FIB),纳米压印技 术,利用 SiO<sub>2</sub>、ZnO、纺织物纤维和金属等作为牺 牲材料的模板,制备具有理想参数的纳米通道仍 是一个非常大的挑战。

在众多的纳米材料中,对于具有水溶性的纳 米材料研究较少。文中研究利用水溶性聚三钼 酸盐纳米线作为牺牲材料,通过模板法制备纳米 流体通道的新方法。通过水溶液合成法,在常温 常压条件下,合成了一系列聚三钼酸纳米线,如 K<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> • 3H<sub>2</sub>O, NaNH<sub>4</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> • H<sub>2</sub>O 和 Rb<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> • H<sub>2</sub>O纳米线等。研究表明,这一系 列纳米线可以被进一步利用在纳米流体通道的

收稿日期: 2011-10-25; 修回日期: 2012-01-12

作者简介:薛正升(1960—),男(汉),江苏江阴人,高级工程师,博士;研究方向:纳米电子材料

引文格式: 薛正升,徐炳吉,徐慧勇. 通过水溶性聚三钼酸盐制备纳米流体通道及系统 [J]. 中国表面工程,2012,25(1):93-98.

制备上。

当纳米线溶于水后,表现出了一种劈裂机 制。由于这种劈裂机制,纳米线在充分溶解前, 会首先沿着纵轴裂开,形成一束更细的纳米纤 维,这样加大了其与水溶液的接触面积,使溶解 速度加快,并且聚三钼酸离子间的静电作用使得 纳米纤维之间互相排斥,避免互相缠绕或团聚堵 塞形成的通道,有利于纳米通道的制备。因为聚 三钼酸盐纳米线直径均匀,表面光滑,则由模板 法制备出的纳米通道的内表面很好地转移了聚 三钼酸盐纳米线的形貌,截面形状可控,并且通 道的壁材料有一个很宽泛的选择范围,不苛求耐 酸碱腐蚀。

# 1 试验准备

NaNH<sub>4</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> • H<sub>2</sub>O 纳米线的制备是通过 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> • 4H<sub>2</sub>O 和 NaCl 的混合溶液在 常压,20~90℃的温度范围内,在水浴条件下得 到的。

## 1.1 纳米线的制备

试验中,取样品纯度均为 99.999%的 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>•4H<sub>2</sub>O和 NaCl,按照两者质量 分数比为 10:1~1:3 的范围内分别配制成澄 清溶液。

混合两种溶液,同时用磁力搅拌子搅拌,并 在水浴条件下加热试验中,两个澄清溶液混合后 会在几分钟内析出白色絮状物。这种白色絮状 物有很强的吸水特性,因此如果继续加热搅拌, 会使整个溶液变成海绵状的团状固体。试验中, 水浴温度设置在 70 ℃时,形成的纳米线形貌较 好。且由于引入了大量的 NH<sup>4</sup> 离子,pH 值的 变化很小,其范围控制在+/-0.3 内。

## 1.2 纳米线的清洗

在反应进行到足够充分时,把这种白色絮状 物取出并通过抽滤或离心方式清洗。由于纳米 线是水溶性的,清洗时要本着少量,多次的原则。 清洗时,如 Cl<sup>-</sup>,多余的 NH<sup>4</sup><sub>4</sub>,K<sup>+</sup>,Na<sup>+</sup>等小离子 杂质会被水冲洗掉,而聚三钼酸纳米线的聚离子 溶解慢,会被选择性留下来,进而达到去除杂质, 提纯纳米线的目的。

将所得的纳米线在干净的空气中干燥,得到 最终的纯净聚三钼酸盐纳米线。

结合纳米线与光刻技术,能分析微纳米流体

系统的制备过程,并能清晰观察到纳米流体通道的形貌。

#### 1.3 试验表征及主要仪器

微纳米流体系统的制备过程不仅涉及玻璃 基底和硅基底的标准光刻技术、薄膜生长技术。 其中有些样品还用到了纳米探针技术来实现纳 米线的定位放置。另 SiO<sub>2</sub> 和 Cr 薄膜需在纯 Ar 气环境中的磁控溅射仪(KJLC PVD75)内生长。

为了表征纳米线和纳米通道的形貌,结构和 成分,还采用了扫描电子显微镜(SEM, Tecnai XL30F),X射线晶体衍射仪(XRD, RigakuD/ max-2400),透射电子显微镜(TEM, Tecnai G20),X射线能谱分析仪(EDX)和电子衍射分析 (ED),以及荧光显微镜(Zeiss AXio Imager, Lm&MIAPS)等设备。

# 2 试验结果与分析

## 2.1 组织形貌

按照试验描述的制备得到的纳米线 NaNH<sub>4</sub> Mo<sub>3</sub> O<sub>10</sub> • H<sub>2</sub> O 直径在 20 nm 到 150 nm,长 度从几十微米到一百多微米。图 1(a)为这种纳米 线的 SEM 图。图 1(b)为 NaNH<sub>4</sub> Mo<sub>3</sub> O<sub>10</sub> • H<sub>2</sub> O 单 根纳米线的形貌,其表面光滑,半径均匀。

图 2(a)所示为其 EDX 能谱,结果显示其元



(a) Total nanowires (b) Singal nanowire

图 1 NaNH<sub>4</sub> Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> • H<sub>2</sub>O 纳米线的 SEM 形貌 Fig. 1 SEM photos of NaNH<sub>4</sub> Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> • H<sub>2</sub>O nanowires 素组成与化学式 NaNH<sub>4</sub> Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> • H<sub>2</sub>O 相符。由 电子衍射图案得到,这种纳米线沿[010]方向生长。 X 射线衍射分析结果如图 2(b)所示,与标准 XRD 卡片 JCPDS 036-0335 相吻合,属于正交晶系,晶 格常数 a、b、c 分别为 0.925 nm、0.758 nm 和 1.347 nm。其中还有些弱峰强度均小于 5%,



图 2 NaNH<sub>4</sub> Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> • H<sub>2</sub>O 纳米线的 EDX 能谱(a)及 XRD 特征谱线(b)

Fig. 2 The EDX spectrum (a) and the XRD spectrum (b) of  $NaNH_4\,Mo_3\,O_{10}$   $\cdot$   $H_2\,O$  wires

可能是微量杂质 $(NH_4)_2 Mo_3 O_{10}$ 。

#### 2.2 纳米线的溶解

文中还检测了这些纳米线的溶解速率,并用 SEM 照下了纳米线在 Si 基底上的溶解过程。每 幅 SEM 照片的时间间隔是 30 s。

在观察溶解过程中,发现了一个有趣的现象。在纳米线彻底溶解前,它们会先沿纵轴劈裂,如图3(a)~(c)所示。

作者认为这种劈裂机制,实际上反应了聚合物的溶解性质,分为两个阶段。首先膨胀,再溶 解,如图 3(d)~(e)所示。在膨胀阶段,由于 [Mo<sub>3</sub>O<sup>2-</sup>]<sup>∞</sup>聚离子的尺寸远大于小尺寸的反离 子(Na<sup>+</sup>,NH<sup>+</sup><sub>4</sub>等),所以水分子能够扩散进入晶 体,并部分取代反离子的位置,引起晶体的开裂 和膨胀。当水分子经扩散达到一定数量时, NaNH<sub>4</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>•H<sub>2</sub>O纳米线才开始溶解。

## 2.3 纳米线流体通道制备

把这种水溶性纳米线与光刻技术相结合应 用到纳米流体通道的制备中。图4(a)所示为工 艺的分解步骤图。首先,纳米线被分散到干净 的基底上,然后在上面均匀覆盖一层光刻胶 (PR),并留出两端未被覆盖。纳米线用水溶解 后,得到内表面完全转移了纳米线形貌的纳米 流体通道。



(a)~(c) SEM images of the same point on certain nanowiers shows dissolution process (d)~(f) Dissolution models shows process

图 3 NaNH<sub>4</sub> Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> • H<sub>2</sub>O 纳米线的原位溶解照片及溶解过程模拟示意图 Fig. 3 The in situ SEM photo and the model of NaNH<sub>4</sub> Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> • H<sub>2</sub>O nanowires shows the dissolution process

文中采用了两种方式制备纳米流体通道。 图 4(b)(c)所示为两种方法的工艺步骤。第一种 方法使用光刻胶为通道壁材料,第二种方法则显 示如何制备通道壁为金属或其氧化物的纳米流 体通道过程。

图 5(a) 所示为用 SEM 拍摄的一条纳米线 被埋在光刻胶下的俯视图。图 5(b)所示为被埋 在光刻胶下,并有圆形截面的纳米线的 SEM 照 片。图 5(c) 所示为圆形纳米线被水溶解后,在 光刻胶上留下的圆形通道。图 5(d)所示为在暗 场条件下,用荧光显微镜拍摄的纳米流体通道 导通荧光素钠溶液后的照片。其中荧光素钠从 左边微米通道通过两条纳米通道联通到右边的 微米通道。



nanochannels with water-dissolvable nanowires and nanobelts

(b) Process for making nanochannels with photo-resist (PR) materials



technique

图 4 用模板法制备纳米通道原理图及工艺流程图

Fig. 4 Schematic diagram and flow chart of fabricating nanochannels



(a) the plantform of a certain nanowire (NW) under photo-resist (PR) materials (b) a circular cross section of the nanowire (NW) under photo-resist materials (c) the circular nanochannels (NC) deserved on the photo-resist materials (d) the fluorescent photo of nanochannels shows connection

图 5 模板法制备纳米通道实例(a)~(c)及导通荧光表征(d)

Fig. 5 The SEM photo of nanochannels in different steps of fabrication (a)  $\sim$  (c) and the fluorescent photo of nanochannels shows connection (d)

因为这种纳米线具有水溶性,且非常容易去除,纳米通道的壁材料可选范围非常宽泛。图 6 所示了两个实例。图 6(a)~6(d)所示通道的管 壁材料为 SiO<sub>2</sub>/Cr 双层薄膜,具有这种结构的纳 米通道可以进一步被用来制造有栅极的纳米流 体电子器件。图 6(d)~6(e)所示通道的管壁材 料为纯 Cr 薄膜。并且,图中所示的纳米通道的截 面形状为六边形,为 NaNH<sub>4</sub> Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> • H<sub>2</sub>O 纳米线 的截面形状。这种形状的纳米通道无法通过纳米 压印等技术完成,显示了这种技术的优越性。



(a)~(c) SiO<sub>2</sub>/Cr films used as nanochannels

(d)~(f) Cr films used as nanochannels

图 6 制备所得不同纳米通道的 SEM 照片 Fig. 6 SEM photos of the nanowires as fabricated

# 3 结 论

在常压,略高于室温(20~90℃)的水溶液 中,通过水浴方法,不需要酸化的条件下,利用七 钼酸铵和可溶性无机碱金属盐能制备出一系列 水溶性聚三钼酸盐纳米线。

进一步利用这系列水溶性聚三钼酸盐纳米 线作为牺牲材料,通过模板法制备成功出了截面 形状可控,通道尺寸可控,管壁光滑,管壁材料选 择宽泛的纳米流体通道。并对所制备的纳米通 道进行了形貌表征和导通性测试。同时对作为 牺牲材料的纳米线的溶解机制进行了原位观察 和理论推测。

这个技术在微纳流体器件的制备上有非常 大的应用前景,如流体场效应晶体管等。

# 参考文献

[1] Pu Y C , Hwu J R, Su W C , et al. Water-dissolvable so-

dium sulfate nanowires as a versatile template for the fabrication of polyelectrolyte-and metal-based nanotubes [J]. J. Am. Chem. Soc., 2006,128: 11606-11611.

- Gong W W, Xue J W, Zhang K, et al. Room temperature synthesis of K<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> • 3H<sub>2</sub>O nanowires in minutes [J]. Nanotechnology, 2009, 20: 15603.
- [3] Schasfoort R B M, Schlautmann S, Hendrikse J, et al. Field-effect flow control for microfabricated fluidic networks [J]. Science, 1999, 286: 942-945.
- [4] Wang Y C, Han J. Pre-binding dynamic range and sensitivity enhancement for immuno - sensors using nanofluidic preconcentrator[J]. Lab Chip, 2008, 8: 392-394.
- [5] Schoch R B, Han J Y, Renaud P. Transport phenomena in nanofluidics [J]. Rev. Mod. Phys., 2008, 80: 839-883.
- [6] Han J, Craighead H G. Separation of long DNA molecules in a microfabricated entropic trap array [J]. Science, 2000, 288: 1026-1029.
- [7] Foquet M, Korlach J, Zipfel W, et al. Focal volume confinement by submicrometer-sized fluidic channels [J]. Anal. Chem., 2004, 76(6): 1618-1626.
- [8] Schoch R B, Renaud P. Ion transport through nanoslits

- [9] Eijkel J C T , van den Berg A. Water in micro and nanofluidics systems described using the water potential [J]. Lab Chip, 2005, 5: 1202-1209.
- [10] Yuan Z, Garcia A L, Lopez G P, et al. Electrokinetic transport and separations in fluidic nanochannels [J]. Electrophoresis, 2007, 28: 595-610.
- [11] Choi S, Yan M J, Adesida I. Fabrication of triangular nanochannels using the collapse of hydrogen silsesquioxane resists [J]. Appl. Phys. Lett., 2008, 93: 163113-3.
- [12] Wang K G, Yue S L, Wang L, et al. Manipulating DNA molecules in nanofluidic channels [J]. Microfluid. Nanofluid. 2006 (2): 85-88.
- [13] Cao H, Yu Z N, Wang J, et al. Fabrication of 10 nm enclosed nanofluidic channels [J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 81: 174-176.
- [14] Guo L J, Cheng X, Chou C F. et al. Fabrication of size-controllable nanofluidic channels by nanoimprinting and its application for DNA stretching [J]. Nano Lett., 2004, 4: 69-73.
- [15] Dumond J J, Low H Y, Rodriguez I. Isolated, sealed nanofluidic channels formed by combinatorial – mould nanoimprint lithography [J]. Nanotechnology, 2006, 17: 1975.
- [16] Karnik R, Fan R, Yue M, et al. Electrostatic control of ions and molecules in nanofluidic transistors [J]. Nano Lett., 2005, 5: 943-948.
- [17] Zhang L, Gu F X, Tong L M, et al. Simple and cost-effective fabrication of two-dimensional plastic nanochannels from silica nanowire templates [J]. Microfluid. Nanofluid. 2008, 5: 727-732.
- [18] Nikoobakht B. Self assembly of gold nanorods [J]. J. phys. Chem. B,2000,104(36): 8635-8640.
- [19] Czaplewskia D A, Kameoka J, Mathers R, et al. Nanofluidic channels with elliptical cross sections formed using a

nonlithographic process [J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 83: 4836-4838.

- [20] Wang M, Jing N, Su C B, et al. Electrospinning of silica nanochannels for single molecule detection [J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 033106-8.
- [21] Yin A J, Li J, Jian W, et al. Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition [J]. Appl. Phys. Lett., 2001, 79: 1039-1041.
- [22] Chen Q, Wang S, Peng L M. Establishing Ohmic contacts for in situ current-voltage characteristic measurements on a carbon nanotube inside the scanning electron microscope [J]. Nanotechnology, 2006, 17: 1087.
- [23] Wei X L, Chen Q, Xu S Y, et al. Tensile loading of double-walled and triple - walled carbon nanotubes and their mechanical properties [J]. J. phys. Chem. C, 2009, 113 (39): 17002-5.
- [24] Stein D, Kruithof M, Dekker C. Surface-charge-governed ion transport in nanofluidic channels [J]. Phys. Rev. Lett., 2004, 93: 035901-4.
- [25] Kim S J, Wang Y C, Lee J H, et al. Concentration polarization and nonlinear electrokinetic flow near a nanofluidic channel [J]. Phys. Rev. Lett., 2007, 99: 044501-4.
- [26] Goldberger J, Fan R, Yang P D. Inorganic nanotubes: a novel platform for nanofluidics [J]. Acc. Chem., 2006, 39: 239-248.
- [27] Perry L J, Kandlikar G S. Microfluid. Review of fabrication of nanochannels for single phase liquid flow [J]. Nanofluid., 2006, 2: 185-193.

 作者地址:北京市海淀区成府路 20 号
 100084

 中国地质大学信息工程学院
 Tel: (010) 8306 6773

 E-mail: xuezhengsheng@yahoo.com.cn

## 关于中国机械工程学会"2011年最具影响力的学术会议和综合活动平台"的通报

为促进学会系统各类学术活动水平的不断提高,中国机械工程学会于 2012 年 2 月 9 日通报了 2011 年最具影响力的学术会议和综合活动平台:2011 再制造国际论坛、第六届表面工程国际会议、 2011 流体传动与机电一体化国际学术会议、2011 年全国粉末冶金学术会议暨海峡两岸粉末冶金技术 研讨会、第 16 届全国残余应力学术会议、第十六次全国焊接学术会议、第 14 届全国特种加工学术会 议、动力传动国际会议、第十届全国摩擦学大会和第 8 届中日超精密加工双边国际学术会议 10 项会议 被授予"2011 年度最具影响力的学术会议",第十六届北京•埃森焊接与切割展览会、第 18 届工业工程 与工程管理国际学术会议暨第 13 次工业工程年会、第十二届全国铸造年会暨 2011 中国铸造活动周和 2011 年中国机械工程学会年会 4 项活动被授予"2011 年度最具影响力的综合活动平台"。

(摘自机学学[2012]012 号文件)