

锐钛矿二氧化钛纳米线的水热制备及其表征*

降中杰, 牛巧利, 许迪, 钱丽萍, 邓文礼
(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 3510640)

摘要: 利用水热法制备了锐钛矿 TiO_2 纳米线, 用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 对 TiO_2 纳米线的形貌、成份进行了分析表征。在进行 AFM 观测时, 采用一种简单易行的方法将 TiO_2 纳米线固定在 ITO 玻璃衬底表面, 解决了 AFM 扫描过程中样品不能稳定吸附在衬底上的问题。经过适当改进, 该方法同样适用于其他粉末状纳米材料的原子力显微镜和扫描隧道显微镜 (STM) 研究。

关键词: 二氧化钛; 水热法; 纳米线; 原子力显微镜

Preparation and Characterization of Anatase TiO_2 Nanowires Using Hydrothermal Synthesis Method

JIANG Zhong-jie, NIU Qiao-li, XU Di, QIAN Li-ping, DENG Wen-li

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Anatase TiO_2 nanowires were prepared by hydrothermal synthesis method, the structure and the morphologies of the TiO_2 nanowires were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM). A simple method was used to fix TiO_2 nanowires on the ITO glass substrate. It solved the problem of the sample unsteadily when using AFM to scan. This method was convenient and feasible and also can be applied to other pulverous nanomaterials for atomic force microscope and scanning tunneling microscope (STM) research.

Keywords: TiO_2 ; hydrothermal; nanowires; atomic force microscope

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1812-1918(2007)02-0042-04

0 引言

近年来, 低维纳米材料的研究受到广泛重视, 这主要是由于低维纳米材料具有比传统材料优异的性能和潜在的应用价值^{[1][2]}。纳米材料的性能不仅仅和尺度有关, 同时和纳米材料的形貌、形态有密切关系^[3], 因此纳米材料微结构的表征是了解材

料微结构与宏观特性之间关系的重要纽带。纳米材料的微结构表征方法主要包括 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM)、扫描探针显微镜 (SPM)、光谱分析和核磁共振等。SPM 包括扫描隧道显微镜 (STM)、原子力显微镜 (AFM)、磁力显微镜和化学力显微镜等^[4], 它不仅可以表征表面的三维形貌, 还能定量地研究表面的粗糙度、孔径大小和分布及颗粒尺寸等, 因此广泛地应用于块状固体表面、薄膜、生物样品、分子自组装等表面分析中^[5-9]。有论文报道可以用 SPM 获得颗粒样品的表面形貌, 但所用的办

收稿日期: 2007-01-08

* 基金项目: 国家自然科学基金 (20643001), 广东省科技计划项目 (2006B11801002), 广州市科委重点科技攻关项目 (200623-D2021)

法均很复杂,且通用性不强,原因在于 SPM 不能用于直接扫描粉末状样品^[10],所以寻找一种简便且应用广泛的 SPM 扫描方法,将是对 SPM 应用范围的一个扩展。

本文利用水热法制备出 TiO₂ 纳米线,将纳米线超声分散在水溶性导电聚合物聚二氧乙基噻吩/聚对苯乙炔磺酸 (PEDOT) 溶液里,然后匀速旋涂在洁净的氧化铟与氧化锡复合膜材 (ITO) 表面,干燥后再进行 AFM 观测。由于 PEDOT 和 ITO 都是导电介质,采用上述方法制备的样品同样可以用 STM 进行观测。作为对照,我们尝试了用无水乙醇等作为分散剂,石墨、云母等作为衬底,用 AFM 进行观测,但是都没有获得理想的结果,只有用 PEDOT 作为分散剂,ITO 玻璃做衬底时能观测到稳定的图像。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

国产分析纯 TiO₂、NaOH、丙酮、异丙醇、无水乙醇、德国 Bayer AG 公司的聚二氧乙基噻吩/聚对苯乙炔磺酸 (PEDOT) 溶液 Baytron P4083,均未经进一步处理;深圳南玻显示器件科技有限公司的 ITO 玻璃 (规格:15×15mm²)。

内衬聚四氟乙烯的高压反应釜;Panlytical 公司 XpertPRO X 射线衍射仪;飞利浦 FEI-XL30 环境扫描电子显微镜;本原纳米仪器公司 CSPM4000 扫描探针显微镜;Tencor 公司 Alfa-500 台阶仪。

1.2 TiO₂ 纳米线的制备

参照文献^[11]的方法,制备 TiO₂ 纳米线。称取 2g 的 TiO₂ 粉末加入 70 mL 浓度为 10 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液,移入 100 mL 反应釜,加热到 180 °C,保温 24 h;自然冷却至室温,过滤,用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 3 次,然后在 600 °C 下干燥 3 h。

1.3 分析测试

1) X 射线衍射实验 样品的粉末 X 射线衍射 (XRD) 采用荷兰 PANalytical 公司 XPert PRO X 射线衍射仪, Cu K α ($\lambda=0.15406$ nm), 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描范围为 10°~80°; 扫描速率为 0.02 °s⁻¹。

2) 扫描电子显微镜观测 用飞利浦 XL30 环境扫描电子显微镜, 加速电压 10 kV, 放大倍数 15 000, 得到样品的表面形貌。

3) 原子力显微镜样品的制备和观测 ITO 玻璃衬底依次经过如下洗液超声波清洗: 丙酮、洗液、去离子水、异丙醇; 放入 80 °C 烘箱加热 2 h。然后取已制备的 TiO₂ 纳米线少量 (约 0.01~0.02 g) 加入到 2 mL 的 PEDOT 溶液中, 超声分散 20 min; 以 2 000 r/min 的速率将溶液旋涂在处理过的 ITO 玻璃衬底上。最后在 200 °C 热台上加热 10 min。旋涂在 ITO 玻璃衬底上的 PEDOT 厚度由 Tencor 公司的 Alfa-500 台阶仪测定。

用本原 CSPM4000 扫描探针显微镜, 在大气和室温下对制备好的样品进行直接观测。文中所有 AFM 图象均为在接触模式下测得, 扫描速率为 1.0~1.5 Hz。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 为样品粉末的 X 射线衍射图, 图谱中所对应的每个衍射峰均能标为锐钛矿 TiO₂, 空间群为 141/amd (NO.141), 晶格参数为 a=0.378 3 nm, c=0.951 nm, 与 PDF 卡片 4-477 一致, 无杂质相出现, 说明产物纯度较高。

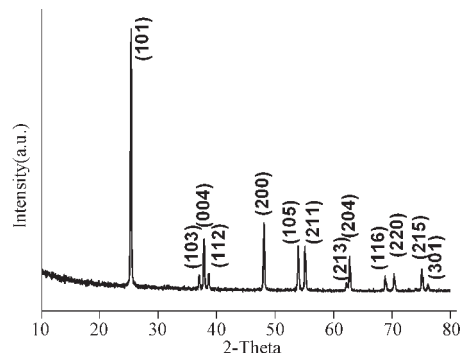


图 1 样品的粉末 X 射线衍射图

2.2 TiO₂ 纳米线的 SEM 表征

扫描电镜可以显示样品表面的整体形貌。从 SEM 照片 (图 2) 中可以看出样品全部有直的和弯曲的纳米线组成。这些纳米线的长度大约为几到十几微米, 直径为 30~250 nm。

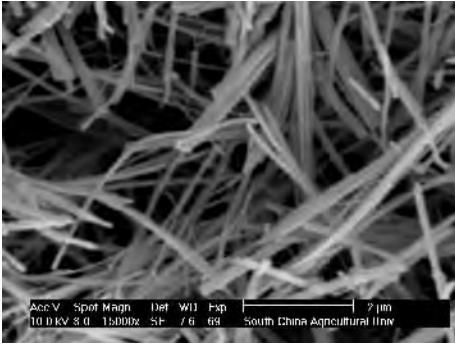


图 2 TiO₂ 纳米线的 SEM 照片

2.3 TiO₂ 纳米线的 AFM 表征

AFM 图象如图 3 所示, 图 3 a) (b) 为二维平面图, 图 3 c) (d) 为对应的三维立体图。图 3 a) 的扫描尺寸为 10 000 × 10 000 nm²。图 3 b) 为图 3 (a) 中虚线内部分的再次扫描, 扫描尺寸为 4 745 × 4 745 nm²。可以看出两次扫描图象没有偏差, 说明 TiO₂ 纳米线与衬底结合得很牢固。测得图 3 b) 虚线内的单根纳米线直径为 200 nm 左右, 纳米线顶端与衬底的高度差约为 150 nm, 说明纳米线的底端大约 50 nm 被掩埋在 PEDOT 中, 这与该实验中 PEDOT 成膜的厚度为 50 nm 吻合。图 3 为 PEDOT 膜的厚度图, 从图中可以看出 PEDOT 膜厚约为 50 nm。

用 PEDOT 作为分散剂, 将样品分别旋涂在 ITO 玻璃、石墨、云母等衬底上成膜, 干燥后进行 AFM 观测。最后发现只有用 ITO 玻璃作衬底时能够达到 AFM 观测的最佳效果。分析认为这是因为 PEDOT 在 ITO 表面的吸附性很好, 能够很好地在 ITO 玻璃衬底上成膜, 当膜中的溶剂挥发后, 剩下的 PEDOT 起到了固定纳米线的作用, 而且纯的 PEDOT 膜厚可以控制在 10 nm 以内, 其在 ITO 表面的起伏也仅有 10 nm 左右, 所以对于直径大于 20 nm 的纳米材料的形貌的影响几乎可以忽略。而且 PEDOT 和 ITO 都为导电介质, 此方法同样可用于直径大于 20 nm 的粉末状纳米材料的 AFM 和 STM 观测。

当用无水乙醇作为分散剂时, 我们用 ITO 玻璃、石墨、云母等作为衬底, 经过多次实验均扫描不出清晰的图像, 分析认为该现象与纳米线的表面性质有关。纳米线表面能大, 质量小, 表面有大量过剩电荷或吸附水, 因此存在静电吸引力或其

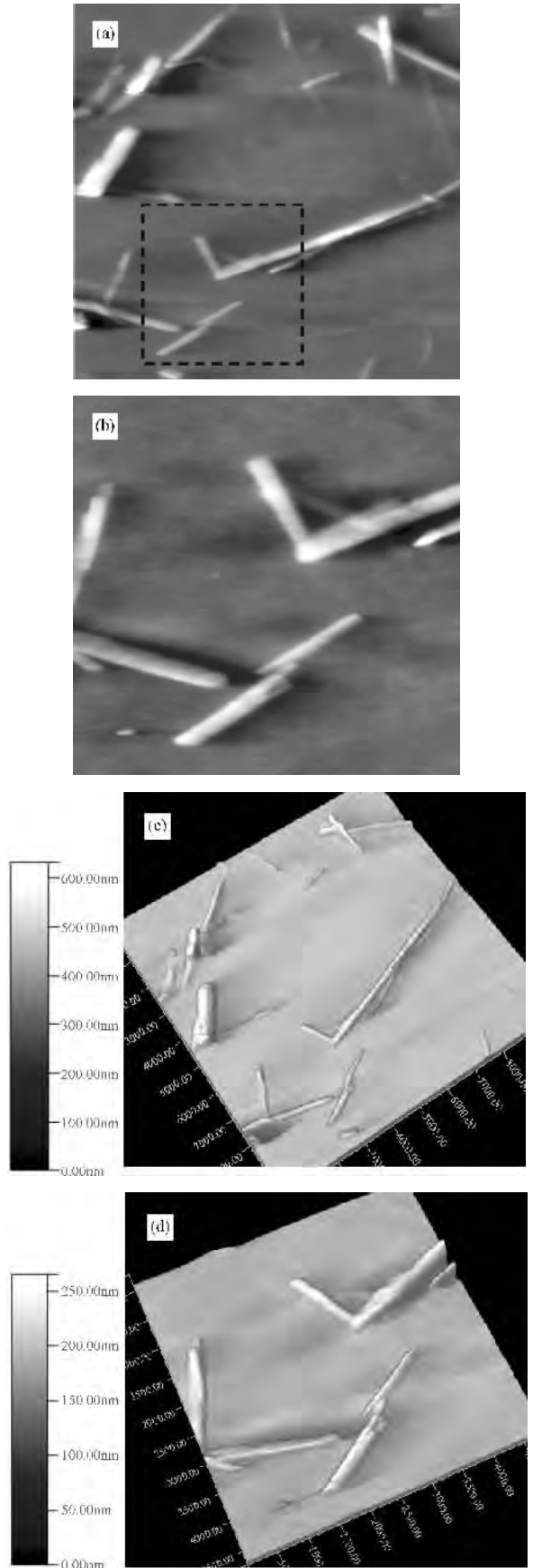


图 3 TiO₂ 纳米线 AFM 图像

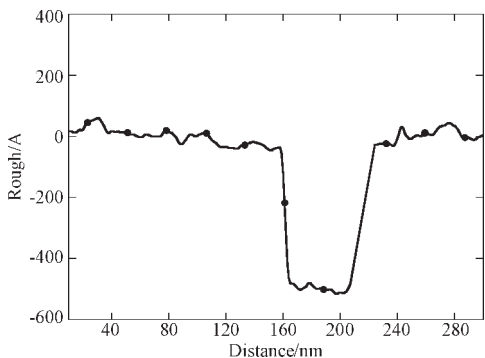


图 4 PEDOT 膜厚大约为 50 nm

他粘性力,易于在扫描过程中粘附到针尖上,这样不仅使扫描不能进行而且损坏针尖。另外探针与样品之间弱小的相互作用力都可以使样品移动,造成扫描时样品不能稳定地吸附在衬底表面上。

3 结语

1) 采用水热法制备出锐钛矿 TiO_2 纳米线,利用 XRD、SEM 和 AFM 对 TiO_2 纳米线的形貌、成份进行了分析表征。 TiO_2 纳米线直径分布在 30~250 nm,长度为十几个微米。

2) 利用高分子导电聚合物 PEDOT 将 TiO_2 纳米线固定在 ITO 玻璃表面进行 AFM 扫描成像,解决了扫描过程中样品不能稳定地吸附在衬底表面上的问题。该方法简单易行,经过适当改进同样可用于直径大于 20 nm 的粉末状纳米材料的 AFM 和 STM 观测。

参考文献

[1] Wang Z L. Nanowires and Nanobelts, Vol. I: Metal and Semiconductor Nanowires[M]. New York: Kluwer Academic Publisher, 2003.

[2] Wang Z L. Nanowires and Nanobelts, Vol. II: Nanowires and Nanobelts of Functional Materials[M]. New York: Kluwer Academic Publisher, 2003.

[3] Zlool R F, Glannells E P, Welnsin B A, et al. Matrix-mediated Synthesis of Nanocrystalline- ferric Oxide: a New Optically Transparent Magnetic Material[J]. Science, 1992, 257: 219- 223.

[4] Wickramasinghe H K. Progress in Scanning Probe Microscopy[J]. Acta Mater, 2000, 48: 347- 358.

[5] 郭海明, 刘虹雯, 王业亮, 等. 扫描探针显微学中的云纹方法[J].物理学报,2003, 52 (10): 2514- 2519.

[6] Qian L P, Wang X, Xu D, et al. Fabrication of Two-dimensional Monolayer and One-dimensional Wire of Zn-tetra- [3, 5- di- t- butylphenyl] Porphyrin on Cu (100) [J]. Chinese J. Struct. Chem., 2006, 25(8): 992- 996.

[7] Zhang J, Wang Y L, Gu L, et al. Atomic Force Microscopy of Actin[J]. Acta Biochemica et Biophysica Sinica, 2003, 35(6): 489- 494.

[8] 汪新文, 白春礼, 朱传风. DNA 原子力显微镜成像方法研究[J].生物物理学报,1996, 12(3): 538- 543.

[9] Jiang Z J, Wang Z F, Deng W L. Construction of 1-iodo- 4- nitrobenzene Nanowires on Graphite [J]. Solid State Phenomena, 2007, 121- 123: 437- 440.

[10] 罗成林, 杨兵初. 粉末样品的原子力显微镜研究方法[J].电子显微学报,2006, 25(5): 384- 389.

[11] Zhang Y X, Li G H, Jin Y X, et al. Hydrothermal Synthesis and Photoluminescence of TiO_2 Nanowires[J]. Chemical Physics Letters, 2002, 365(3,4): 300- 304.

作者简介

降中杰 (1981-), 男, 华南理工大学材料学院纳米材料与技术实验室硕士研究生, 研究方向: 低维纳米材料。

邓文礼 (1963-), 男, 教授, 博士生导师。主要从事单分子的化学与物理、扫描探针显微学、纳米技术与分子电子器件等方向的研究。

“ 纳米氧化物浓缩浆与纳米复合涂料 ” 技术获国家科技奖

在国家科技奖励大会上, 由中国科学院金属研究所研究员韩恩厚承担的“ 纳米氧化物浓缩浆与纳米复合涂料 ” 荣获 2006 年度国家技术发明二等奖。

“ 纳米氧化物浓缩浆与纳米复合涂料 ” 的研究解决了纳米氧化物粉体材料的团聚性、分散稳定性两大国际难题。分散助剂在粒子表面产生吸附和锚固作用后形成包覆层, 依靠空间位阻作用等来达到稳定分散体系的作用。研制成功的纳米材

料浓缩浆具有高浓度、低粘度的特点, 固含量约是国外的 2 倍, 粘度低于其一半以上, 贮存稳定性提高一倍。产品性能 (固体含量、初始粘度、贮存期等) 达到国际领先水平。大量的实验室和现场试验数据、实际使用结果证明, 该纳米浓缩浆显著提高了涂料的抗紫外老化性、耐候性、耐蚀性、耐磨性、光催化活性等, 大幅度提高了传统涂料的性能。

采自 新华网