

两步法合成 ZnO/TiO₂ 异质结构

Fabrication of ZnO/TiO₂ Heterojunctions Via a Facile Two-step Method

王暖霞^{1,2}, 孙承华¹, 胡秀杰¹, 陈 萍¹, 周树云¹

(1 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

WANG Nuan-xia^{1,2}, SUN Cheng-hua¹, HU Xi-jie¹, CHEN Ping¹, ZHOU Shu-yun¹

(1 Technical Institute of Physics and Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

摘要: 采用电纺和水热处理两步法, 通过水热后处理在电纺的 TiO₂ 纤维上生长了 ZnO 二级结构, 制备了 ZnO/TiO₂ 异质结构的复合材料, 并研究了反应时间对 ZnO 生长的影响。采用 SEM, TEM 对异质结构的微观结构进行了表征, XRD 对 ZnO/TiO₂ 进行了物相分析。

关键词: ZnO/TiO₂ 异质结构; 电纺法; 水热法

中图分类号: O649 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008)10-0350-03

Abstract: Three-dimensional ZnO/TiO₂ hierarchical structures with high density of secondary ZnO nanostructures grown on primary TiO₂ fibers were obtained by the combination of electrospinning and hydrothermal technique. The dependence of the nanorods scales with the reaction time was investigated. The as-prepared samples were studied by SEM, TEM and XRD, respectively.

Key words: ZnO/TiO₂ heterojunction; hydrothermal; electrospinning

由于在功能材料和器件方面的潜在应用前景, 近年来, 设计、制备具有可控形貌、尺寸、组成的分级结构的纳米材料引起了人们的广泛关注^[1-3]。已经报导过的分级结构的例子有 ZnO^[4-6], CdS^[7], SnO₂^[8] 等同质分级结构, SnO₂/Fe₂O₃^[9], ZnO/SnO₂^[10], V₂O₅/TiO₂^[11], TiO₂/Fe₂O₃^[12] 等异质分级结构。在上述众多的半导体氧化物中, TiO₂ 和 ZnO 由于其极好的化学、电子、光学性质而被认为是在基础研究和实际应用上都非常重要的材料, 因而制备 TiO₂/ZnO 分级结构有着特殊的重要意义。

虽然文献中报导的制备分级结构的方法较多, 如电化学沉积^[13]、化学气相沉积^[14]、热化学沉积^[15]等, 但这些方法大都需要复杂贵重的试验仪器以及高温高压等苛刻的试验条件, 其应用具有一定的局限性。因此探索一种温和简单的制备异质结构的方法已经成为新的研究课题。

水热法因其低温环保是制备分级结构的较为简单的方法, 但目前水热法制备分级结构都是同质结构, 对异质结构的生长报导较少。Sun et al.^[16] 采用电纺和水热后处理两步法成功制备了松针状 TiO₂ 分级结构, 在锐钛矿 TiO₂ 电纺丝上生长了金红石相 TiO₂ 纳

米棒。在此研究的基础上, 本工作采用电纺和水热两步法制备了 ZnO/TiO₂ 异质结构^[17]。首先用电纺法制备了 TiO₂ 薄膜纤维, 然后用水热法在 TiO₂ 纤维上生长 ZnO 结构。这一方法条件温和、环保、后处理工序简单, 适合规模制备。本工作在前期工作的基础上, 同时研究了反应时间对 ZnO 纳米棒的影响, 对二级生长的 ZnO 的生长过程作了初步的探讨。

1 实验

1.1 电纺制备 TiO₂ 纤维

首先, 在无水乙醇和乙酸的混合溶液中加入一定量的 PVP, 搅拌 1h 以得到混合均匀的混合溶液, 然后将钛酸四丁酯加入到上述混合好的溶液中继续搅拌 1h。将一定量的前驱体溶液加入到注射仪器中, 调整好针头的直径, 使溶液以一定的流速流出进行纺丝, 作为接收器的铝箔放置在距针头尖一定距离处。最后对收集到的电纺丝在 500℃ 下进行 2h 煅烧, 合成出的 TiO₂ 薄膜作为下一步水热反应的基底。

1.2 ZnO/TiO₂ 异质结构的低温水热合成

将 0.263g 醋酸锌, 0.168g 六次甲基四胺加入

40mL 去离子水中, 得到澄清的反应溶液。然后将溶液倒入聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 并将 TiO₂ 电纺纤维放入反应釜, 密封。之后将反应釜放入 95 ℃ 的烘箱中反应。反应结束将 TiO₂ 基底取出, 用去离子水和无水乙醇冲洗, 所得样品在 60 ℃ 烘箱中干燥。

1.3 样品表征

采用 X' Pert PRO 型 X 射线衍射仪进行物相测定。测定条件为: K α 射线, Cu 靶, 管压 40kV, 管流 40mA, 扫描速度 0.4178(°)/s; 用 S-4300 型电子扫描显微镜和透射电子显微镜(TEM)对薄膜进行形貌分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

样品的 X 射线衍射图谱(XRD)如图 1 所示, a, b 曲线分别为 TiO₂ 纤维和 ZnO/TiO₂ 异质结构的 XRD 图谱。从曲线 a 可以看出, TiO₂ 纤维的特征峰与锐钛矿相 TiO₂ 的特征峰相吻合, 且没有其他杂质峰, 说明电纺制备的 TiO₂ 纤维为具有很好结晶度的锐钛矿单晶结构。将 TiO₂ 纤维置于含有 Zn(Ac)₂ · C₆ H₁₂ N₄ · H₂O 的水溶液中水热处理后, 得到 ZnO/TiO₂ 异质结构的 XRD 曲线, 可以看出含有锐钛矿 TiO₂ 和六方纤锌矿 ZnO 的特征峰。其中六方纤锌矿结构的 ZnO 的晶格常数为 $a = 3.2648$, $c = 5.2194$, 与标准 ZnO 晶体的晶格常数值相吻合, 在曲线中除锐钛矿相 TiO₂ 峰和六方纤锌矿 ZnO 峰外没有其他的杂质峰, 说明 ZnO 具有很好的单晶结构。

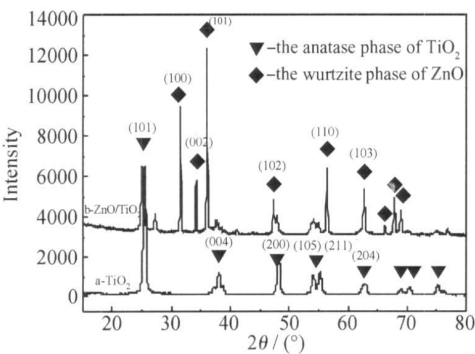


图 1 TiO₂ 纤维和 ZnO/TiO₂ 异质结构的 XRD 图
Fig 1 The XRD patterns of two as-synthesized products bare fibers of TiO₂ and ZnO/ TiO₂ hierarchical

2.2 形貌分析

图 2a 是在 500 ℃ 煅烧 2h 后得到的 TiO₂ 电纺纤维的扫描电镜图。可以看出, TiO₂ 纤维的直径在几个微米之间, 纤维之间相互交织构成薄膜状结构。纤维

的表面光滑, 没有二级生长的结构。ZnO/TiO₂ 异质结构通过在 95 ℃ 水热处理含有醋酸锌和六次甲基四胺的水溶液获得。图 2b 为反应 8h 后得到的样品的低倍率的扫描电镜图。可以看出, 在 TiO₂ 基底上生成了较高密度的 ZnO 结构。图 2c 为同一个样品的较高倍率的扫描电镜图, 可以看出水热反应生成的棒状 ZnO 结构的长度在 2~ 5 μ m, 直径为 300~ 500nm。图 2d 为样品的透射电镜图。可以看出, ZnO 的直径沿 C 轴均匀分布, 这表明在整个生长过程中, ZnO 的生长是严格按照 C 轴取向的。图 4d 中的插图 of ZnO 棒的电子衍射图, 可以看出 ZnO 具有沿 [000 1] 面生长的单晶结构。

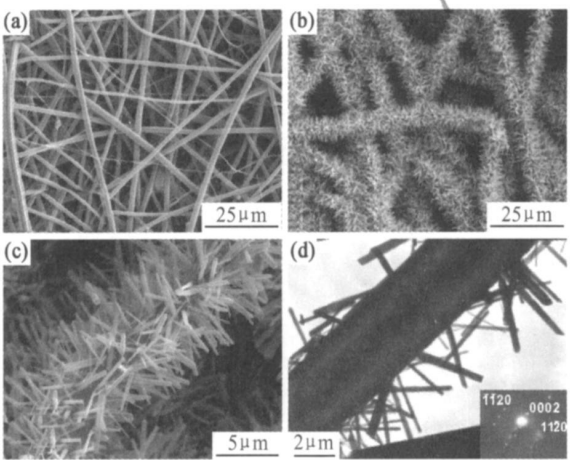


图 2 扫描电镜图 (a) TiO₂ 电纺纤维; (b) ZnO/TiO₂ 异质结构的低倍 SEM 图; (c) ZnO/ TiO₂ 异质结构的高倍 SEM 图; (d) ZnO/ TiO₂ 异质结构的透射电镜图(小图: ZnO 纳米棒的电子衍射图)

Fig 2 SEM images of (a) TiO₂ fibers fabricated by an electrospinning method (b) low and (c) high magnification ZnO/ TiO₂ heterojunctions with ZnO nanorods grown on TiO₂ fibers; (d) TEM images of ZnO/ TiO₂ hierarchical structures and ED pattern of an individual ZnO rod (inset)

2.3 反应时间对产物形貌的影响

TiO₂ 基底上生长的 ZnO 纳米棒的长度可以通过调节反应时间来控制。图 3a 为水热反应 2h 得到的 ZnO/TiO₂ 的 SEM 图, 所制得的 ZnO 棒的长度在 400nm~ 1 μ m, 直径在 100~ 300nm, 反应时间延长至 4h 时(见图 3b), ZnO 纳米棒的长度增长, 反应时间延长至 8h(见图 3c), ZnO 棒的长度增长为 3~ 4 μ m, 直径保持在 100~ 300nm。这说明随反应时间的延长, 所得到的 ZnO 纳米棒的长度增大, 而反应时间对 ZnO 在径向的生长几乎没有影响。

图 3d 为 ZnO 纳米棒在 TiO₂ 纤维上的生长过程示意图。首先, ZnO 在 TiO₂ 纤维表面成核析出形成小颗粒; 随后析出的粒子已此为成核点围绕这个成核

中心相继成核并生长,随着 ZnO 棒生长,在 TiO₂ 纤维表面形成一层 ZnO 薄膜。

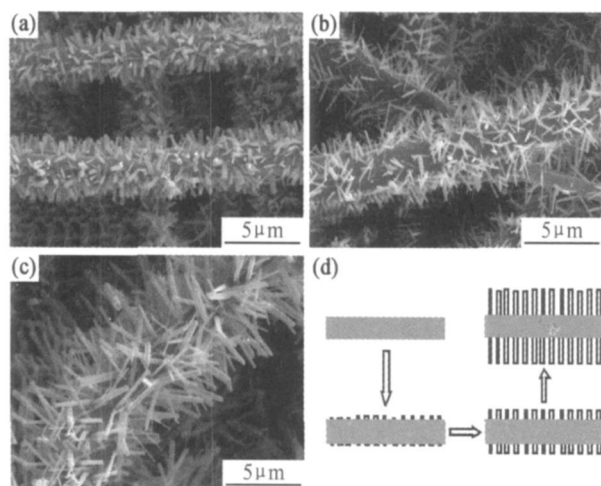


图 3 不同水热反应时间 ZnO/TiO₂ 异质结构的扫描电镜图

(a) 2h; (b) 4h; (c) 8h; (d) ZnO 纳米棒生长过程示意图

Fig 3 SEM images of ZnO/TiO₂ heterojunctions after hydrothermal treatment (a) 2h; (b) 4h; (c) 8h; (d) the time-dependence schematic diagram of ZnO/TiO₂ hierarchical structures

3 结论

(1) 通过电纺和水热处理两步法在电纺的 TiO₂ 纤维生长了 ZnO 纳米棒阵列结构,制备了 ZnO/TiO₂ 异质结构,实现了两种不同氧化物半导体材料的结合。

(2) 本文所提供的制备异质结构的方法简单,环保,且具有普适性,为制备其他各种异质结构提供了一种新的思路。

参考文献

- [1] YE C, ZHANG L, FANG X, et al. Hierarchical structure: silicon nanowires standing on silica microwires[J]. *Adv Mater*, 2004, 16: 1019– 1023.
- [2] SPILLMANN H, DMITRIEV A, LIN N, et al. Hierarchical assembly of two-dimensional homochiral nanocavity arrays[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 10725– 10728.
- [3] YAN H, HE R, JOHNSON J, et al. Dendritic nanowire ultraviolet laser array[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 4728– 4729.
- [4] GAO P, WANG Z. Self-assembled nanowire-nanoribbon junction arrays of ZnO[J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 12653– 12658.
- [5] LAO J, WEN J, REN Z. Hierarchical ZnO nanostructures[J]. *Nano Lett*, 2002, 2: 1287– 1291.

- [6] SOUNART T, LIU J, VOIGT J, et al. Secondary nucleation and growth of ZnO[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 15756– 15763.
- [7] WANG Q, XU G, HAN G. Synthesis and characterization of large-scale hierarchical dendrites of single-crystal CdS[J]. *Cryst Growth Des*, 2006, 6: 1776– 1780.
- [8] HIROTOSHI O, TAKAHIRO M, EIJI H, et al. Evolution of nanoscale SnO₂ grains, flakes, and plates into versatile particles and films through crystal growth in aqueous solutions[J]. *Cryst Growth Des*, 2005, 5: 1079– 1083.
- [9] ZHANG D, SUN L, JIA C, et al. Hierarchical assembly of SnO₂ nanorod arrays on α -Fe₂O₃ nanotubes: a case of interfacial lattice compatibility[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 13492– 13493.
- [10] SUN S, MENG G, ZHANG G, et al. Controll growth and optical properties of one-dimensional ZnO nanostructures on SnO₂ nanobelts[J]. *Cryst Growth Des*, 2007, 7: 1988– 1991.
- [11] OSTERMANN R, LI D, YIN Y, et al. V₂O₅ nanorods on TiO₂ nanofibers: a new class of hierarchical nanostructures enabled by electrospinning and calcination[J]. *Nano Lett*, 2006, 6: 1297– 1302.
- [12] 李金换. 氧化物半导体异质结构光催化材料的研究[J]. *陶瓷(咸阳)*, 2007, (1): 21– 24.
- [13] XU L, CHEN Q, XU D. Hierarchical ZnO nanostructures obtained by electrodeposition[J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 11560– 11565.
- [14] GAUTAM U, FANG X, BANDO Y, et al. Synthesis, structure, and multiply enhanced field-emission properties of branched ZnS nanotube in nanowire core shell heterostructures[J]. *Acsnano*, 2008, 2: 1015– 1021.
- [15] SUN S, MENG G, ZHANG G, et al. Controll growth of SnO₂ hierarchical nanostructures by a multistep thermal vapor deposition process[J]. *Chem Eur J*, 2007, 13: 9087– 9092.
- [16] SUN C, WANG N, ZHOU S, et al. Preparation of self-supporting hierarchical nanostructured anatase/rutile composite TiO₂ film[J]. *Chem Commun*, 2008, 18: 3293– 3295.
- [17] WANG N, SUN C, ZHAO Y, et al. Fabrication of three-dimensional ZnO/TiO₂ heteroarchitectures via a solution process[J]. *J Mater Chem*, 2008, 18: 3909– 3911.

收稿日期: 2008-06-11; 修订日期: 2008-08-11

作者简介: 王暖霞(1981—), 女, 硕士, 从事应用化学方面研究, 联系地址: 北京市海淀区中关村北一条 2 号中国科学院理化技术研究所(100190)。E-mail: wangnx@mail.ipc.ac.cn

通讯作者: 周树云, 男, 博士生导师。E-mail: zhou_shuyun@mail.ipc.ac.cn; 孙承华, 女, 博士。E-mail: sunchenghua@mail.ipc.ac.cn