

LB技术制备 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 无机交替纳米薄膜

曹立新^{*,1,2} 袁迅道² 席时权²

(¹ 中国海洋大学材料科学与工程研究院, 青岛 266003)

(² 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

采用 LB 技术将 SnO_2 纳米粒子和 TiO_2 纳米粒子组装进花生酸的交替多层膜, 通过热处理除去膜中的有机成分后, 采用红外光谱、紫外可见光谱、X-光电子能谱、低角 X-射线衍射、原子力显微镜以及扫描电子显微镜等手段对处理后的膜进行了形貌、组成和结构表征, 表明制得的是 SnO_2 纳米粒子- TiO_2 纳米粒子无机-无机交替的均匀的纳米薄膜。

关键词: LB SnO_2 TiO_2 纳米薄膜
分类号: O484

0 引言

LB 技术最早是用来制备双亲性的有机有序膜的, 后来发展为可以制备双亲性的聚合物膜, 再后来人们利用 LB 技术来组装纳米粒子, 满足了纳米粒子稳定和有序的双重要求, 最近人们又发展了一种采用 LB 技术来制备无机氧化物薄膜的方法^[1-6]。该方法是以金属羧酸盐 LB 膜为反应前体, 采取直接加热或紫外光辐照的办法除去 LB 膜中的有机成分并使金属离子转变成金属氧化物, 从而制得金属氧化物薄膜。我们将这一方法扩展后应用于无机-无机交替纳米薄膜的制备, 首先采用 LB 技术将纳米粒子组装成含有有机成分的纳米薄膜, 再采取直接加热或紫外光辐照的办法除去 LB 膜中的有机成分, 从而制得无机-无机交替的纳米薄膜。 SnO_2 和 TiO_2 都是宽带半导体, 在许多领域有着广泛的应用^[7-9], 尤其是纳米化后更出现许多优异的性能, 两种纳米材料的复合使得他们在光电转换以及光催化领域具有更加优越的性能和巨大的应用潜力, 本文采用 LB 技术制备了 SnO_2 和 TiO_2 交替的纳米薄膜并进行了表征。

1 实验部分

1.1 SnO_2 水溶胶及 TiO_2 水溶胶的制备

SnO_2 水溶胶是采用胶体化学法制备的^[10]。将

90 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液在强力搅拌下, 以每分钟 20 滴的速度滴加到 200 mL $0.13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SnCl_2 水溶液中, 滴加完毕, 继续搅拌 20 min, 再以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度离心 2 min, 将沉淀分离出来, 用四次去离子水洗涤两次, 去掉附着在沉淀上的离子, 之后以 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 为胶溶剂在 60°C 水浴上进行胶溶, 大约 1 h 后即可得到 $0.065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浅黄色透明的 SnO_2 水溶胶。

TiO_2 水溶胶采用相同的方法制备。以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液代替 SnCl_2 水溶液, 按类似的步骤进行。

控制浓度, 滴加速度, pH 值, 胶溶温度和时间, 可以得到含有不同尺寸和不同稳定性的纳米胶粒的水溶胶。一般, 浓度大则粒子的尺寸小; 滴加速度慢则尺寸大; pH 值等于 1 时粒度较小, pH 值在 2 到 3, 粒度增大, pH 值大于 3 则很难胶溶; 胶溶温度控制在 60°C 最为合适, 低于 60°C 则胶溶很慢, 高于 60°C 则胶溶过快, 溶胶稳定时间短。

1.2 SnO_2 有机溶胶及 TiO_2 有机溶胶的制备

80 mL $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 十二烷基苯磺酸钠水溶液 (DBS), 100 mL 氯仿和 100 mL $0.065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SnO_2 水溶胶加入到 250 mL 的分液漏斗中, 剧烈摇晃 5 min, 得到乳浊液, 在室温静置 2 h, 待分相完成后, 将有机相从中分离出来, 就得到了十二烷基苯磺酸钠稳定的 SnO_2 有机溶胶。 TiO_2 有机溶胶采用相同方

收稿日期: 2004-05-18。收修改稿日期: 2004-07-06。

山东省自然科学基金资助项目 (No. Q2002B01); 教育部优秀青年教师资助计划 (No. 教人司 [2003] 355)。

* 通讯联系人。E-mail: 9990629@sina.com

第一作者: 曹立新, 女, 36 岁, 教授; 研究方向: 纳米材料、发光材料。

法制备。

1.3 铺展液的制备

十二烷基苯磺酸钠的碳链较短,又溶解于水,为了提高 SnO_2 纳米粒子的成膜性和转移比,按 SnO_2 :花生酸=5:1 的物质的量之比在 SnO_2 纳米粒子的有机溶胶中加入花生酸(AA)制得铺展液。 TiO_2 纳米粒子的铺展液采取相同方法制得。

1.4 无机-无机交替纳米薄膜的制备

将 SnO_2 纳米铺展液和 TiO_2 纳米铺展液分别铺展到双槽 LB 膜机的两个槽的水亚相表面,让溶剂挥发 15 min,然后以 $10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度压缩至 $30\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$,驰豫 40 min,选择挂膜速度为 $10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$,亲水处理过的基片先从水区下到水下,再从铺有 SnO_2 纳米粒子单层膜的槽区提拉上来,在水面上干燥 5 min,再从水区下到水下,之后从铺有 TiO_2 纳米粒子单层膜的槽区提拉上来,如此反复组装出 Z-型 (SnO_2 纳米粒子/花生酸)-(TiO_2 纳米粒子/花生酸)交替的多层膜,整个过程中的转移比都在 0.85~1.0 之间。再将得到的(SnO_2 纳米粒子/花生酸)-(TiO_2 纳米粒子/花生酸)有序结构在空气中以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度加热到 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$,并在该温度下保温 2 h,得到 SnO_2 纳米粒子- TiO_2 纳米粒子无机-无机交替的纳米薄膜。

1.5 固体基片的亲水处理与使用

云母片在使用前将表面层剥离,用于原子力显微镜(AFM)的观察;单晶硅片在 piranha 溶液[70 mL 浓硫酸与 30 mL 双氧水混合,浓硫酸与双氧水都是分析纯,买来后直接用,未进行稀释等其它处理]中煮沸 30 min,用于红外光谱、X-光电子能谱、低角 X-射线衍射的测定和扫描电子显微镜的观察;石英基片用脱脂棉球擦干净,然后分别在氯仿、丙酮、乙醇中超声 10 min,再在异丙醇中回流 24 h,用四次水冲洗干净,处理为亲水表面,用于紫外光谱的测定。

1.6 仪器设备

水面上单层膜向固体基片上的转移在芬兰产 KSV5000 全自动双槽 LB 膜机上进行,亚相为水,溶剂挥发 15min,压缩速度 $10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$,挂膜压力 $30\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$,驰豫时间 40 min,挂膜速度 $10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。转移膜的特征中采用了 Digital Instrument Co. Nanoscope III 原子力显微镜、英国 VG ESCALAB MK II 电子能谱仪($\text{AlK}\alpha\ 1486.6\text{ eV}$, $5\times 10^{-8}\text{ mbar}$)、BIO-RAD FTS-135 红外光谱仪(单晶硅基片,分辨率 4

cm^{-1} ,测试温度室温)、日本岛津 UV-3000 型紫外-可见分光光度计(石英基片)和 Rigaku D/max-rA X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15418\text{ nm}$,扫描步长 0.02° ,狭缝 $\text{DS}=1/6^\circ$, $\text{SS}=0.15$, $\text{RS}=0.15$,扫描范围 $0^\circ\sim 5^\circ$)。

2 结果与讨论

通过对 SnO_2 有机溶胶和 TiO_2 有机溶胶在水表面成膜性质的研究包括 π -A 曲线和 A-t 曲线的测定,我们了解到 SnO_2 有机溶胶和 TiO_2 有机溶胶在水表面都有很好的成膜性,它们在纯水亚相表面的单层膜的崩溃压分别为 $64\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 $59\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$,在 $30\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 形成的单层膜分别需要 30 min 和 35 min 才能逐渐稳定。由此确定了挂膜压力和驰豫时间分别为 $30\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 40 min。

为了考察 SnO_2 和 TiO_2 纳米粒子单层膜的形貌、均匀性及覆盖度,我们对转移到云母片上的单粒子膜进行了 AFM 的研究。图 1(a)(b)分别给出了它们的 AFM 图象,由图可以看出无论 SnO_2 还是 TiO_2 纳米粒子膜,膜中都存在畴结构,说明转移对膜的质量是有影响的,但是总的来说,膜还是比较均匀的、覆盖度也较大。

进一步我们考察了多层转移膜的组成。图 2 是转移到单晶硅片上的 60 层的(SnO_2 纳米粒子/花生酸)-(TiO_2 纳米粒子/花生酸)交替的多层膜的红外光谱。我们可以看到,在 2900 cm^{-1} 和 2800 cm^{-1} 附近的两个谱带是亚甲基的反对称和对称伸缩振动的谱带;一般 SnO_2 的 Sn-O 伸缩振动及 O-Sn-O 变形振动分别出现在 670 cm^{-1} 和 610 cm^{-1} , TiO_2 的 Ti-O 伸缩振动及 O-Ti-O 变形振动分别出现在 680 cm^{-1} 和 610 cm^{-1} ,因此在 $520\sim 670\text{ cm}^{-1}$ 范围的两个宽谱带是 Sn-O 和 Ti-O 的伸缩振动以及 O-Sn-O 和 O-Ti-O 的变形振动导致的,由于颗粒的纳米化而导致谱带变宽;在 1400 cm^{-1} 和 $1550\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的属于羧酸盐的羧基($-\text{CO}_2^-$)的对称和反对称伸缩振动的两个谱带说明有部分花生酸分子转变成了离子。在 1200 cm^{-1} 附近,没有发现属于 DBS 中硫氧双键($\text{S}=\text{O}$)的伸缩振动谱带。

为了进一步确定交替多层膜的组成,我们对转移到单晶硅片上的交替多层膜进行了 X 光电子能谱的分析,图 3 给出了相应的 X 光电子能谱图。在谱中,我们观察到了位于 486.9 eV , 531.3 eV , 458.6

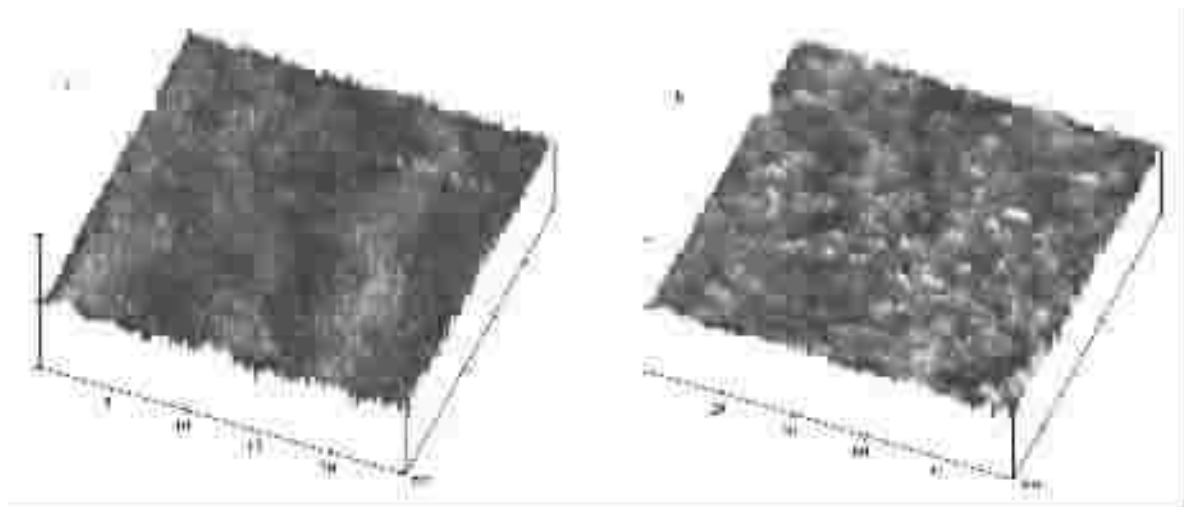
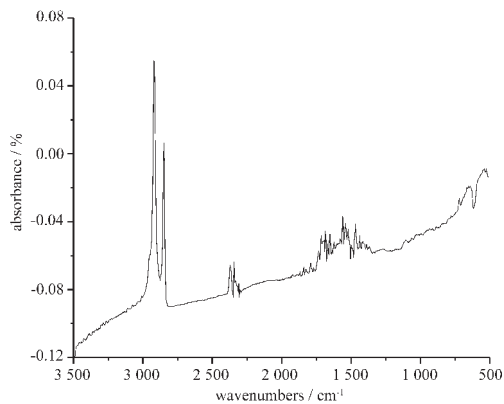
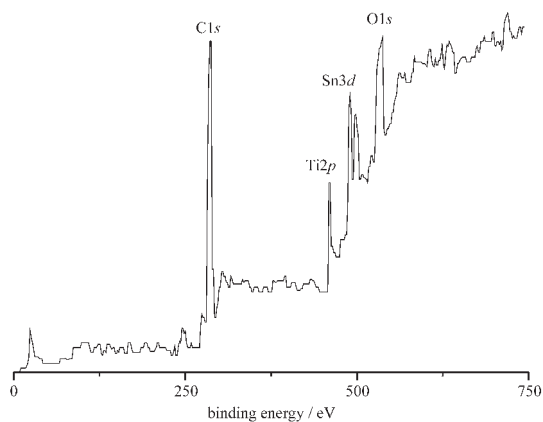


图 1 纳米粒子单层膜的 AFM 图像

Fig.1 AFM image of nanoparticle film transferred onto mica
(a) SnO_2 nanoparticle film; (b) TiO_2 nanoparticle film图 2 转移到单晶硅片上的 60 层的花生酸掺杂的 SnO_2 纳米粒子和花生酸掺杂的 TiO_2 纳米粒子的交替多层膜的红外光谱Fig.2 IR spectra of 60-layer AA (arachidic acid)-doped SnO_2 nanoparticles and AA-doped TiO_2 nanoparticles alternate LB films transferred onto silicon substrate

eV 和 284.6 eV 的分别属于 $\text{Sn}3d_{5/2}$, $\text{O}1s$, $\text{Ti}2p$ 和 $\text{C}1s$ 的特征峰,却没有观察到位于 168 eV 的属于 $\text{S}2p$ 的特征峰。同样在交替多层膜的有关硫元素的窄扫描谱中也没有得到 S 元素在膜中存在的证据。这与红外光谱的结果是一致的。我们考虑十二烷基苯磺酸钠可能是通过静电作用与二氧化锡纳米粒子和二氧化钛纳米粒子发生作用的,而花生酸是通过化学作用与它们发生作用的,这样,包覆在纳米粒子表面的十二烷基苯磺酸钠在有机溶液中可能被花生酸取代下来,而被取代下来的十二烷基苯磺酸钠可能在纳米粒子在水表面的挥发和压缩过程中溶解到水亚相

图 3 转移到单晶硅片上的交替多层膜的 X-光电子能谱
Fig.3 XPS spectra of 60-layer AA-doped SnO_2 nanoparticles and AA-doped TiO_2 nanoparticles alternate LB films transferred onto silicon substrate

中去了。这就说明交替多层膜是由 SnO_2 纳米粒子、 TiO_2 纳米粒子和花生酸组成的。

接下来我们对得到的(SnO_2 纳米粒子/花生酸)-(TiO_2 纳米粒子/花生酸)交替的多层膜进行了热处理过程的研究。图 4 给出了交替多层膜的热处理过程的红外光谱。可以看出随热处理温度的提高,在 2900 cm^{-1} 和 2800 cm^{-1} 附近的亚甲基的反对称和对称伸缩振动的特征谱带的强度逐渐降低,当温度升高到 $400\text{ }^\circ\text{C}$,这两个谱带完全消失,表明这时膜中的有机物彻底分解。而位于 $520\sim 670\text{ cm}^{-1}$ 范围的属于 SnO_2 和 TiO_2 的特征吸收随温度却变化极微。图 5 给出了交替多层膜热处理过程的紫外可见光谱图。

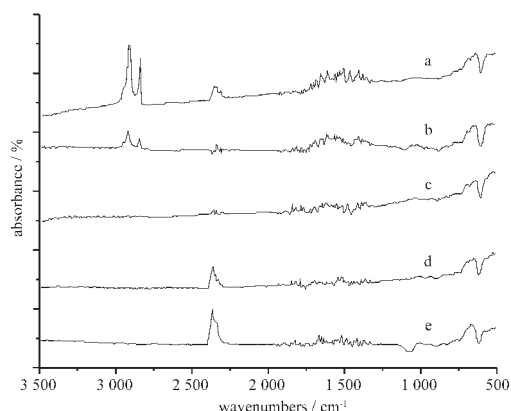


图 4 交替多层膜的热处理过程的红外光谱

Fig.4 IR spectra of 60-layer AA-doped SnO_2 nanoparticles and AA-doped TiO_2 nanoparticles alternate LB films transferred onto silicon substrates treated at: (a) 150 °C, (b) 250 °C, (c) 400 °C, (d) 600 °C, (e) 800 °C

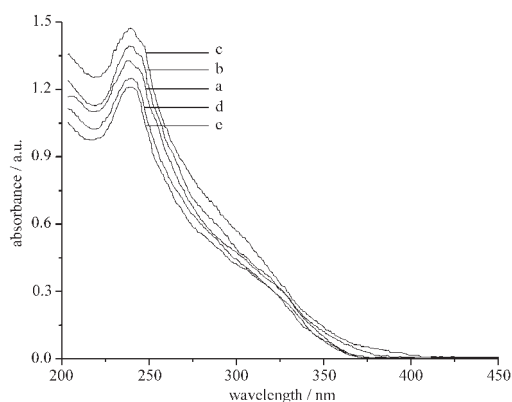


图 5 交替多层膜热处理过程的紫外可见光谱图

Fig.5 UV-Visible spectra of AA-doped SnO_2 nanoparticles and AA-doped TiO_2 nanoparticles alternate LB films deposited on quartz substrates treated at different temperatures: (a) as-deposited film, (b) 150 °C, (c) 250 °C, (d) 400 °C, (e) 600 °C

图中 365 nm 处的吸收阈值归因于 TiO_2 的起始吸收,而 SnO_2 的起始吸收导致了 320 nm 谱带的出现。经 400 °C 处理后,归属于羧基的 $n\text{-}\pi^*$ 跃迁的 250 nm 谱带消失,从而导致了 TiO_2 在 238.6 nm 的吸收强度降低。250 nm 谱带的消失也证明了有机物在 400 °C 分解,说明经过 400 °C 以上高温处理后,交替多层膜中只含有 SnO_2 和 TiO_2 。图 6 给出的是 600 °C 热处理后的交替多层膜的 SEM 图象,可以看出热处理后的膜非常均匀。图 7 给出的是 600 °C 热处理后的交替多层膜的低角 X 射线衍射谱,得到了一个 2θ 位

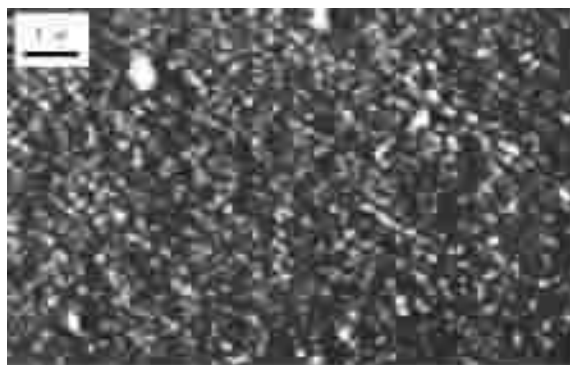


图 6 热处理后的交替多层膜的 SEM 图象

Fig.6 SEM image of 60-layer AA-doped SnO_2 nanoparticles and AA-doped TiO_2 nanoparticles alternate LB films transferred onto silicon substrates treated at 600 °C

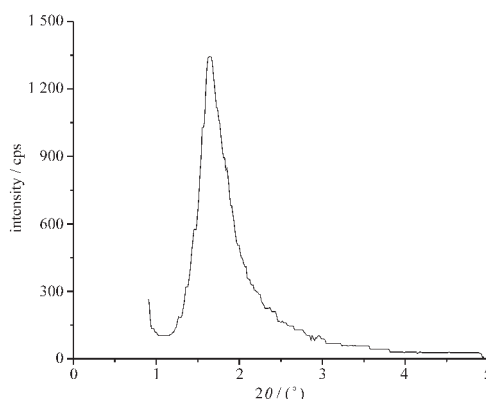


图 7 热处理后的交替多层膜的低角 X 射线衍射谱

Fig.7 Low angle X-ray diffraction patterns of the 60-layer AA-doped SnO_2 nanoparticles and AA-doped TiO_2 nanoparticles alternate LB films transferred onto silicon substrates treated at 600 °C

于 1.64° 的布拉格衍射峰,对应的周期间距为 5.38 nm,说明经过 600 °C 处理后得到的膜具有一定的周期性,是 SnO_2 纳米粒子- TiO_2 纳米粒子无机-无机交替的纳米薄膜。

3 结 论

采用 LB 技术成功地将 SnO_2 纳米粒子和 TiO_2 纳米粒子组装成花生酸稳定的交替多层膜,进一步通过热处理除去膜中的有机成分,并采用红外光谱、紫外可见光谱、X-光电子能谱、低角 X-射线衍射、原子力显微镜以及扫描电子显微镜等手段进行了形貌、组成和结构表征,证明制得的是 SnO_2 纳米粒子- TiO_2 纳米粒子无机-无机交替的均匀的纳米薄膜。

参 考 文 献

- [1] Hughes N. P., Heard D., Perry C. C., Williams R. J. P. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1991**, **24**, 146.
- [2] Matsuura N., Johnson D. J., Amm D. T. *Thin Solid Films*, **1997**, **260**, 295.
- [3] Yang J., Fendler J. H. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 5505.
- [4] Schurr M., Hassnann J., Kögler R., Tomaschko Ch., Voit H. *Thin Solid Films*, **1997**, **260**, 307.
- [5] Faldum T., Meisel W., Gütlich P. *Surf. Interface. Anal.*, **1996**, **24**, 68.
- [6] Ando Y., Hiroike T., Miyashita T., Miyazaki T. *Thin Solid Films*, **1995**, **216**, 292.
- [7] Regan B. O., Gratzel M. *Nature*, **1991**, **353**, 737.
- [8] Sberveglieri G. *Sens. Actuators B*, **1992**, **B6**, 239.
- [9] Wold A. *Chem. Mater.*, **1993**, **5**, 280.
- [10] Yuan X. D., Cao L. X., Wan H. B., Zeng G. F., Xi S. Q. *Thin Solid Films*, **1998**, **327~329**, 33.

Preparation of SnO₂-TiO₂ Alternate Nanoparticulate Film by LB TechniqueCAO Li-Xin^{*,1,2} YUAN Xun-Dao² XI Shi-Quan²⁽¹⁾*Institute of Materials Sciences and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003*⁽²⁾*Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*

By LB technique, the arachidic acid-doped SnO₂ and TiO₂ nanoparticulate monolayers were prepared on the water surface and then were transferred on to solid substrates such as silicon, mica, quartz and so on alternately. The as-deposited alternate LB film was treated at high temperature and then was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, UV-Visible spectroscopy, low angle X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, SEM and AFM. The results indicate that SnO₂ nanoparticles and TiO₂ nanoparticles formed a pure inorganic periodic nanoparticulate film.

Keywords: LB SnO₂ TiO₂ nanoparticulate film