

形貌可控氧化铌纳米棒阵列薄膜的合成研究

柴青立, 刘 磊, 潘 浩, 陈 洁, 余 昂, 徐玫瑰, 涂 洛, 周幸福

(南京工业大学 化学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘 要: 以铌金属为原料, 在 NH_4F 和 H_2O_2 的体系中, 通过水热方法制备形貌可控的氧化铌纳米棒阵列薄膜. 采用 XRD、SEM、TEM 等对不同工艺条件下获得的产物微观形貌和组成进行了表征, 考察了水热时间、水热温度和 NH_4F 浓度对最终产物及形貌的影响. 研究表明: 氧化铌在 NH_4F 和 H_2O_2 共存下表现出各向异性生长特性. NH_4F 用量对最终产物及形貌起重要作用, 随着 NH_4F 浓度的增加, Nb_2O_5 薄膜形貌由多面体状颗粒, 向近圆形纳米棒阵列和无规则的纳米颗粒团聚体演变. 当 NH_4F 的浓度为 0.5g, 水热反应温度为 150°C 反应 10h, 氧化铌在铌金属表面定向生长为六边形的纳米棒阵列. 本文还提出了氧化铌纳米棒阵列薄膜的形成机理.

关 键 词: 氧化铌; 纳米棒阵列; 各向异性; 水热合成

中图分类号: O614

文献标识码: A

Synthesis of Morphology-controlled Niobium Oxide Nanorods Array

CHAI Qing-Li, LIU Lei, PAN Hao, CHEN Jie, YU Ang, XU Mei-Gui, TU Luo, ZHOU Xing-Fu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, The State Key Laboratory of Material-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Morphology-controlled niobium oxide nanorods array were successfully prepared in a mixed NH_4F and H_2O_2 solution by using niobium powder as the starting materials *via* hydrothermal method. The morphology and composition of niobium oxide film were characterized by X-ray diffraction patterns(XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), respectively. The reaction time and hydrothermal temperature and concentration of NH_4F , which affect the final composition and morphology of niobium oxide films, were also investigated in details. The results show that niobium oxide crystal have a strong anisotropy growth in the presence of NH_4F and H_2O_2 , which guides the oriented growth of hexagonal nanorods array on the niobium powder surface. The concentration of NH_4F play great roles in the formation of the final products, the morphological of niobium oxide film is transformed from polyhedron granule to circular nanorods array and aggregated nanoparticles with the increase of NH_4F concentration. Niobium oxide nanorods arrays can be obtained at Nb substrate after hydrothermal reaction at 150°C for 10h with adding 0.5g NH_4F . A formation mechanism is also proposed.

Key words: niobium oxide; nanorods array; anisotropy; hydrothermal synthesis

氧化铌(Nb_2O_5)是铌金属氧化物三种稳定存在形式之一, Nb_2O_5 薄膜具有优异的光学性能^[1], 其光学波导损耗小, 在波导性器件中获得了较大的应用, 利用 Nb_2O_5 较强的紫外吸收能力, 可用作紫外敏感材料的保护膜, 广泛用于光学玻璃, 光导纤维, 以

及镀膜材料等方面; Nb_2O_5 还可以应用于陶瓷电容器^[2]、压电元件^[3]、催化剂^[4]、储氢材料^[5]等.

Nb_2O_5 的化学性能主要取决于它的合成方法和处理条件, 可以通过改善 Nb_2O_5 的合成方法来提高其性能. 传统的 Nb_2O_5 制备方法有溶胶-凝胶法^[6-7]、

收稿日期: 2010-12-08; 收到修改稿日期: 2011-02-18

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20636020); 江苏省科技支撑计划(BE2009679); 江苏省高校自然科学基金计划(08KJB150009)

National Natural Science Foundation of China (20636020); Science&Technology Pillar Program of Jiangsu Province (BE2009679); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (08KJB150009)

作者简介: 柴青立(1985-), 男, 硕士研究生. 通讯作者: 周幸福, 教授. E-mail: zhouxif@njut.edu.cn

溶剂热法^[8]和化学共沉积法^[9]. 溶胶-凝胶法可以制备出粒径小于 100nm 且分布集中的纳米粉末, 也是制备孔材料的有效方法, 而用于制备 Nb_2O_5 一维纳米材料的报道非常少见. 制备 Nb_2O_5 的前驱体铌醇盐比较昂贵, 传统的化学法制备金属醇盐的工艺复杂^[10-11], 限制了其在工业生产中的应用发展, 我们前期工作采用电化学“牺牲”阳极法以金属铌为原料合成铌醇盐, 将铌醇盐水解得胶状沉淀, 烘干后的胶状产物在不同热处理条件下通过相变形成棒状结构相互连接的多孔 Nb_2O_5 , 孔径为 250nm 左右^[12]. 相变法也用于制备一维纳米结构材料中, Yan 等^[13]以 Nb_2O_5 纳米棒为前驱体, 通过相变法制备出形貌均匀的 Nb_2O_5 纳米管阵列.

本工作以铌金属为原料, 通过简单的水热方法制备形貌可控的氧化铌薄膜和纳米棒阵列, 并采用 X 射线衍射(XRD)和电镜(SEM 和 TEM)进行表征, 同时研究了水热时间、水热温度和反应体系对产物的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

铌金属(99.5%)、 NH_4F (GR)和 H_2O_2 (AR)均为国

药集团化学试剂有限公司生产, 试剂使用前均没有进行处理. 粉体物相分析采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance X 射线衍射仪, 用 Ni 过滤的 $\text{CuK}\alpha$ 射线, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 扫描步长为 0.05° , 扫描速率为 0.2 s/step . 粉体的形貌和尺寸分布采用 FEI 公司的 Quanta 200 环境扫描电镜进行观察, 加速电压为 20 kV.

1.2 实验方法

室温下, 称取 0.1~2.0 g NH_4F 加入到 20 mL 双氧水(30wt%)和 20mL 去离子水的混合溶液中, 直至全部溶解, 取 30~60mL 该溶液移入 80mL 的高压反应釜中, 称取 0.3 g 铌金属加入到高压釜中, 将釜密封并加热至 $120\sim 180^\circ\text{C}$ 保持 5~20h. 反应结束自然冷却至室温后取出, 得到灰色沉淀, 水洗数次, 80°C 烘干得到最终样品.

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

图 1 是在 150°C 水热条件下, 0.3 g 铌粉和 0.5 g NH_4F 在 20 mL 双氧水(30wt%)和 20 mL 去离子水的混合溶液中反应 10 h 制备得到的 Nb_2O_5 纳米棒阵列 SEM 照片和 XRD 图谱. 图 1(A)是 Nb_2O_5 纳米

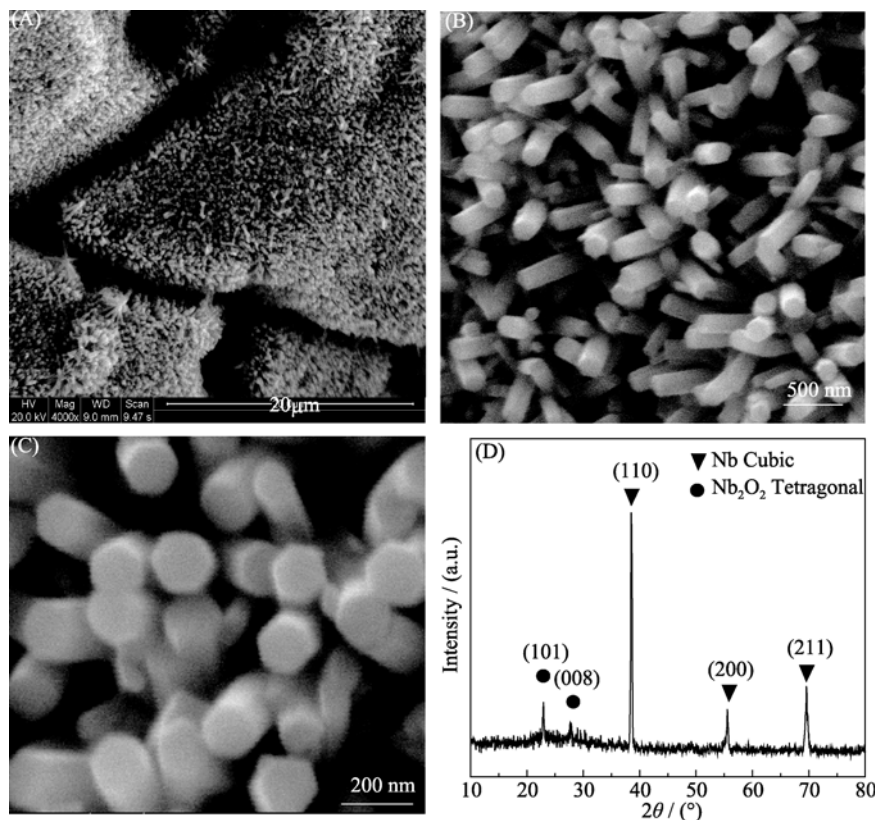


图 1 Nb_2O_5 纳米棒阵列的不同倍率 SEM 照片(A, B, C)和 XRD 图谱(D)

Fig. 1 Different magnification SEM images (A, B, C) and XRD pattern (D) of the Nb_2O_5 nanorods array obtained by hydrothermal reaction of 0.3 g Nb with 0.5 g NH_4F in a mixed 20 mL H_2O_2 and 20 mL H_2O solution at 150°C for 10 h

棒阵列的全貌图,在此条件下铌金属表面已经完全覆盖 Nb_2O_5 纳米棒,图 1(B)为铌金属表面较高倍数的 SEM 照片,从图中可以看出,铌金属表面 Nb_2O_5 纳米棒阵列取向良好,表明该方法可以在金属铌基体表面制备一维 Nb_2O_5 阵列结构.制备得到 $\phi 150\text{nm} \times 1\mu\text{m}$ 的 Nb_2O_5 纳米棒阵列.图 1(C)为纳米棒阵列的高倍 SEM 照片,可以清晰看出纳米棒的截面为六边形.图 1(D)是所得样品相应的 XRD 图谱, $2\theta=22.94^\circ$ 、 27.8° 处的衍射峰分别对应标准的四方相 Nb_2O_5 (JCPDS 18-0911, $a=0.39041\text{nm}$; $c=2.5503\text{nm}$) 的晶面,而 $2\theta=38.474^\circ$ 、 55.540° 、 69.585° 处对应于立方相金属 Nb 的 (110)、(200)、(211) 晶面的衍射峰 (JCPDS 35-0789, $a=0.33066\text{nm}$).

通过超声作用将 Nb_2O_5 纳米棒部分脱离基体并分散到乙醇溶液中,对其进行透射电子显微镜 (TEM) 表征.图 2 (A) 为单根 Nb_2O_5 纳米棒的 TEM 照片,纳米棒直径约为 180nm ,长度 $1\mu\text{m}$ 左右,与 SEM 照片结果相一致,纳米棒表面没有其它的分支结构.图 2(B) 为样品的 EDX 图谱,图谱显示样品由 Nb 和 O, F, C 元素构成,图谱中的 F 元素有可能来自 NH_4F 残留, C 元素来自碳膜, Cu 元素来自铜网, Nb 和 O 元素来自于 Nb_2O_5 纳米棒.图 2 (C) 是纳米棒边缘部分的高分辨照片 (HRTEM), 相邻晶面间距为 0.39nm , 这与 Nb_2O_5 (101) 晶面的面间距相符,

[101] 方向平行于轴向方向,说明纳米棒是沿 [101] 方向生长^[13].图 2(D) 为纳米棒的选区电子衍射图 (SAED), 呈现出规则分布的点阵结构,图 2(C) 高分辨照片中清晰的晶格条纹和图 2(D) 中点状电子衍射图谱均表明 Nb_2O_5 纳米棒为高度结晶的单晶结构.

2.2 水热时间和温度的影响

2.2.1 水热时间的影响

在一维纳米材料的水热制备中,水热时间和反应温度对材料的形貌起着重要作用^[14-16].实验考察了水热反应温度和时间对氧化铌纳米棒形貌的影响.图 3 为 150°C 下不同反应时间下产物的 SEM 照片及样品相应的 XRD 图谱,从图中可以看出,水热反应 5h 时纳米棒长度较短,照片中显示纳米棒开始生长,纳米棒根部生长在一起,反应时间延长至 10h 时, Nb_2O_5 纳米棒的长度约为 $1\mu\text{m}$, 纳米棒阵列已形成,并已经完全覆盖基体,反应时间延长至 20h 时, Nb_2O_5 纳米棒的长度和直径均有增大,较长的纳米棒已经达到 $2\mu\text{m}$, 同时纳米棒形成了完美的六边形截面.

图 3(D) 是与之相对应的不同水热时间制备得到的 Nb_2O_5 纳米棒 XRD 图谱,从图中可以看出,不同水热反应时间下得到的样品都含有未完全反应的铌金属,图中 (110)、(200)、(211) 对应立方相的铌金属 (JCPDS 35-0789), 水热反应 5h 的 Nb_2O_5 纳米棒

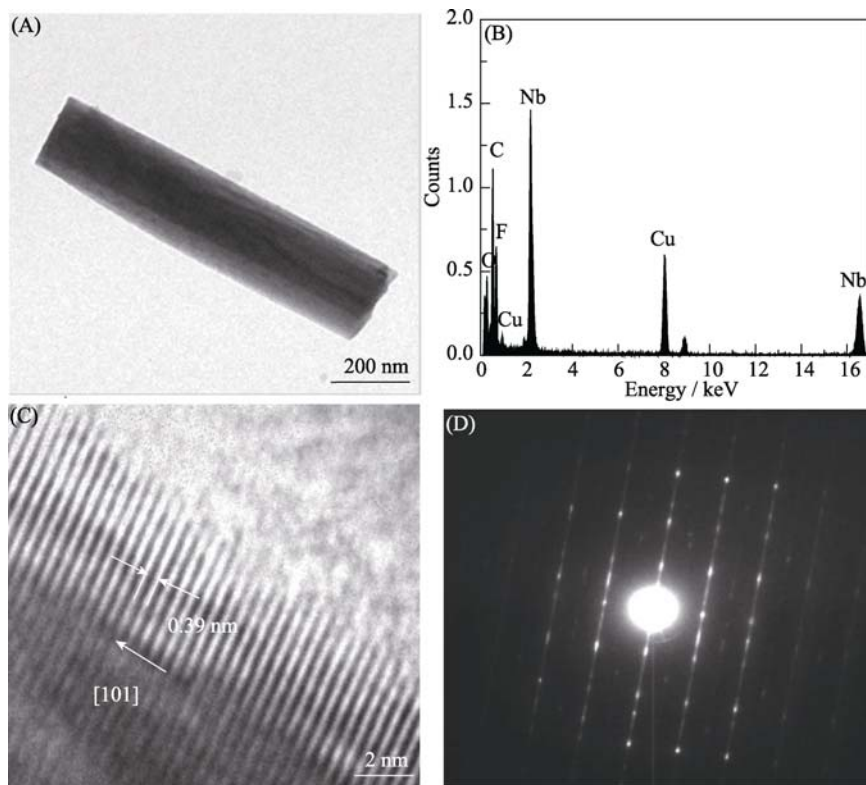


图 2 Nb_2O_5 纳米棒的 TEM 照片(A), EDX 谱图(B), HRTEM 照片(C)和 SAED 谱图(D)

Fig. 2 (A) TEM image, (B) EDX spectrum, (C) HRTEM image and (D) SAED pattern of an individual Nb_2O_5 nanorod

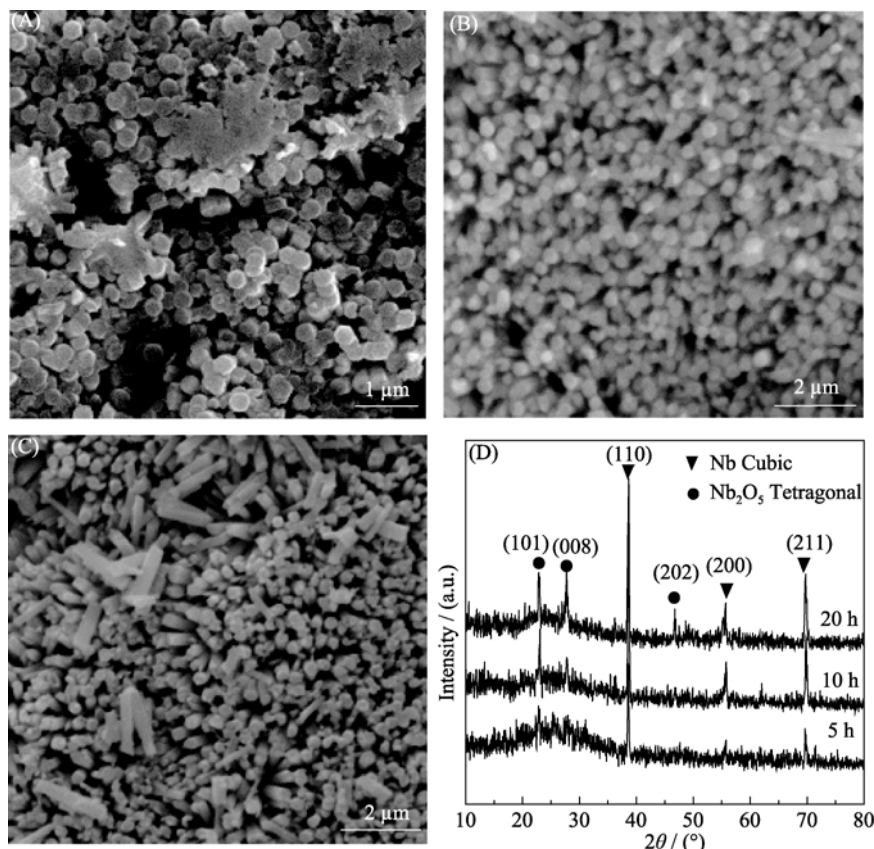


图 3 150℃下不同水热时间制备得到的产物 SEM 照片及 XRD 图谱

Fig. 3 SEM images of the samples prepared at 150℃ for different hydrothermal time (A) 5h, (B) 10h, (C) 20h, and (D) XRD patterns of the corresponding samples
0.3 g Nb + 0.5 g NH_4F + 20 mL H_2O_2 + 20 mL H_2O

(101)衍射峰强度较小且有宽化现象,说明此时晶体较小,且有非晶相存在,这与图 3(A)相对应,纳米棒开始生长,结晶度较低.水热反应 10 h 的 Nb_2O_5 纳米棒的(101)衍射峰强度明显增强,反应时间增加到 20h 时, Nb_2O_5 纳米棒的(101)、(008)、(202)衍射峰明显,说明反应时间增加,有助于结晶化,产物结晶度越来越好.

2.2.2 水热温度的影响

图 4 为不同温度下水热反应时间 10 h 得到样品的 SEM 照片和相应的 XRD 图谱.从图中可以看出,在 393 K(图 A)时纳米棒开始生长,铌金属表面出现六边形平台突起,从图 4(A)的插图可见,六边形颗粒已明显覆盖铌金属基体表面,在 423 K(图 B)时六边形颗粒逐渐生长为六边形纳米棒,形成纳米棒阵列结构,在 453 K(图 C)反应温度下得到的样品直径变大,表明随着反应温度升高,有助于增加纳米棒的直径,氧化铌纳米棒合成的合适反应温度在 400~450K 之间,温度过低,反应活性低,晶体生长缓慢,温度过高,反应受其它因素控制.

图 4(D)是与之相对应的 XRD 图谱,从图中可

以看出,不同水热温度下得到的样品都同样含有未完全反应的铌金属,图中(110)、(200)、(211)对应立方相的铌金属(JCPDS 35-0789),在 393 K 时产物中只有明显的铌金属衍射峰,并没有氧化铌的衍射峰,这与图 4(A)相对应,纳米棒晶体刚刚开始生长,形成六边形纳米颗粒的结晶度较低;在反应温度为 423 K 时,产物的(101)衍射峰强度明显增强;当反应温度升高到 453 K 时,产物(453 K)的(101)、(008)、(202)衍射峰明显,说明反应温度升高,有助于结晶化,但 Nb_2O_5 纳米棒的直径增大.

2.3 NH_4F 浓度影响

图 5 为改变 NH_4F 用量,其它条件不变,相同水热条件下得到的产物 SEM 照片和相应的 XRD 图谱.从图 5 A 和 B 可以看出,当 NH_4F 浓度较低时,金属铌表面形成具有规则几何形貌的 Nb_2O_5 膜,膜表面的颗粒棱角清晰可辨,膜层致密没有开裂,从 A 图和 B 图对比可以看出, B 图膜表面有大量颗粒团聚体.图 5 C 和 D 分别为 NH_4F 用量增加到 0.5 g 和 1g 时得到产物的 SEM 照片,从图中可以看出,铌金属表面都有纳米棒阵列生成,阵列生长致密,当 NH_4F

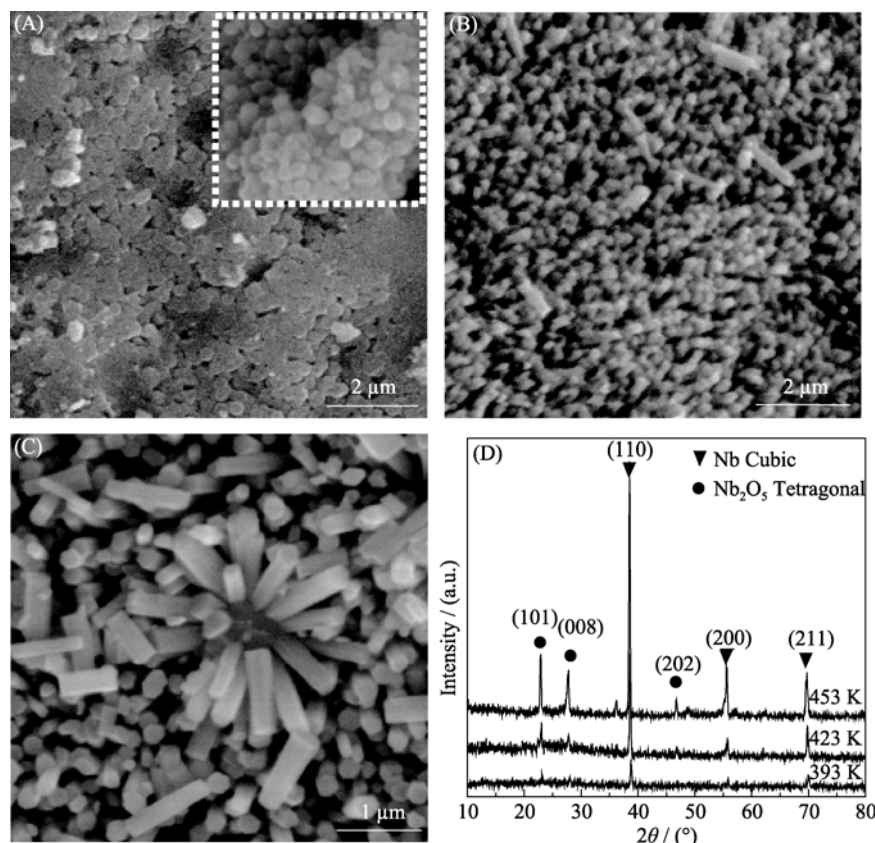


图 4 不同水热温度下反应 10h 得到的样品 SEM 照片和 XRD 图谱

Fig. 4 SEM images of the samples prepared at different hydrothermal temperatures for 10h (A) 393 K, (B) 423 K, and (C) 453 K; (D) XRD patterns of the samples
0.3 g Nb + 0.5 g NH_4F + 20 mL H_2O_2 + 20 mL H_2O

用量增加到 1 g 时, 图中的纳米棒截面呈现圆形(如图 5(D)插图所示). 图 5(E)增加 NH_4F 用量为 2 g 时, 样品从形貌上全部变成大量的颗粒团聚体, 其中如图 5(E)插图所示, 大颗粒是由大量的小颗粒组成, 小颗粒约 200 nm.

图 5(F)为图 5(A)到(E)样品相应的 XRD 图谱, 从 XRD 图谱可以看出, 随着 NH_4F 用量的增加, 图谱中铌金属的峰逐渐减少, 铌金属(110)、(200)、(211)衍射峰在样品(D、E)谱图上已经消失, 在整个图谱中共有两种晶相的 Nb_2O_5 , 单斜晶系的 Nb_2O_5 (JCPDS 19-0864, $a=0.7348\text{nm}$; $b=0.8962\text{nm}$; $c=1.365\text{nm}$) 和正交相的 Nb_2O_5 (JCPDS 27-1313, $a=0.6168\text{nm}$; $b=2.9312\text{nm}$; $c=0.3938\text{nm}$).

通过以上讨论, 本课题组提出采用水热方法制备形貌可控的氧化铌纳米棒阵列的可能机理, 图 6 是氧化铌纳米棒阵列的形成机理示意图. 在 NH_4F 和 H_2O_2 的水热体系中, 铌基体表面原子与氧化剂 H_2O_2 发生反应形成一层 Nb_2O_5 纳米团簇, 同时生成的纳米团簇降低晶体一维取向生长的界面能垒, 作为一维纳米材料生长的晶核. 金属铌原子与强氧化

性的 H_2O_2 继续反应生成氧化铌^[17], 在水热反应过程中, NH_4F 溶液水解形成 HF, 铌基体表面新生成的 Nb_2O_5 氧化层和 HF 发生反应, 形成铌氟配合物^[18], 为后面 Nb_2O_5 一维取向生长提供构筑单元, 由于晶体的各向异性生长方式, 不同晶向上的表面能不相同, 根据能量最低原理, Nb_2O_5 的(101)晶面为优先生长面, Nb_2O_5 晶体沿着[101]方向继续生长, 铌氟配合物提供的构筑单元在 Nb_2O_5 晶核水解结晶, 最终形成一维 Nb_2O_5 纳米棒结构.

3 结论

以铌金属为原料, 在 NH_4F 和 H_2O_2 的体系中, 经水热过程制备了 Nb_2O_5 纳米棒阵列薄膜. 考察了水热时间、温度和 NH_4F 浓度等因素对最终产物及形貌的影响. 增加反应时间和提高反应温度有利于提高纳米棒的长度和结晶度, 随着 NH_4F 浓度的增加, Nb_2O_5 的形貌从多面体结构演变为六边形的纳米棒, 再到接近圆形的纳米棒, 最后形成无规则的纳米颗粒. 当 NH_4F 的用量为 0.5 g 时, 水热温度

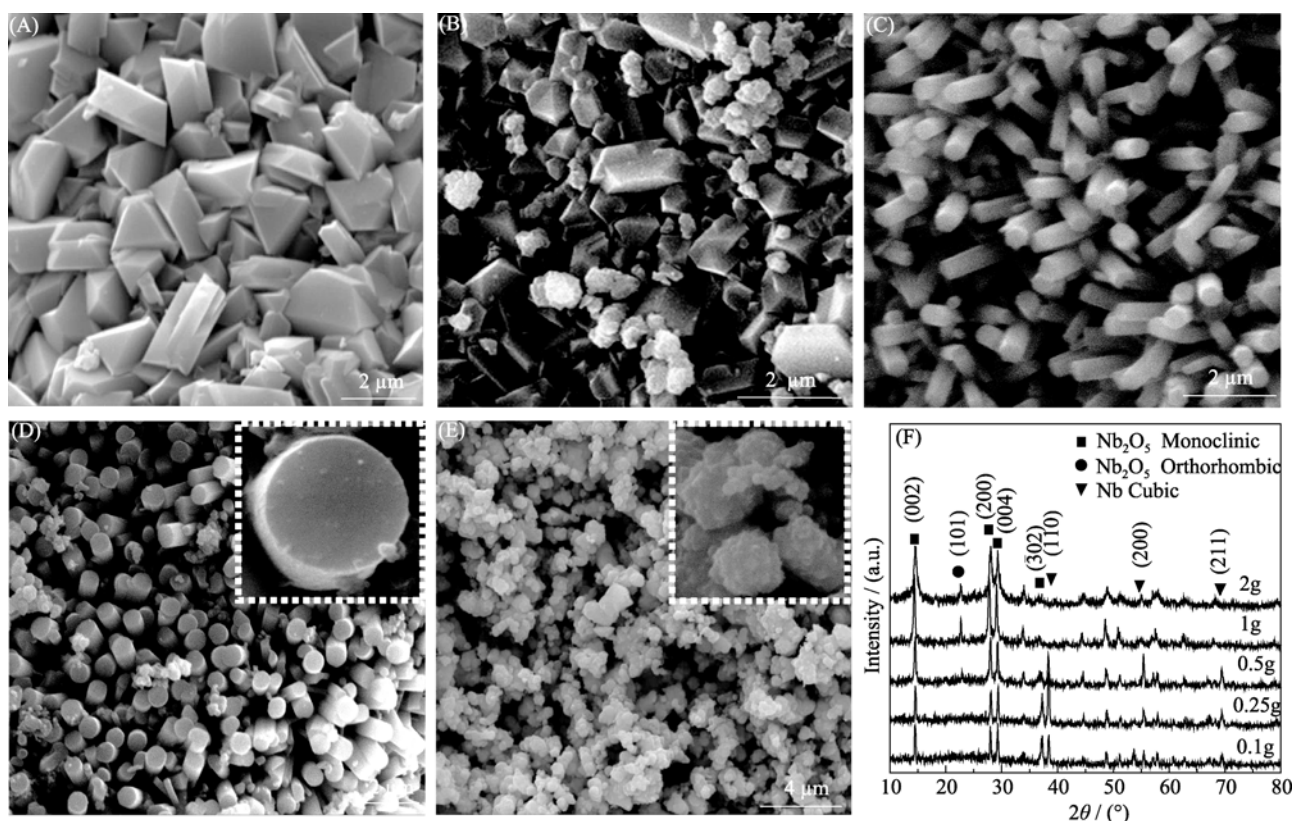
图 5 不同 NH_4F 用量得到的样品 SEM 照片和 XRD 图谱

Fig. 5 SEM images of the samples obtained by using different NH_4F contents and XRD patterns of the corresponding samples (F) 150°C , 10h, (A) 0.1g (B) 0.25g (C) 0.5g (D) 1g (E) 2g

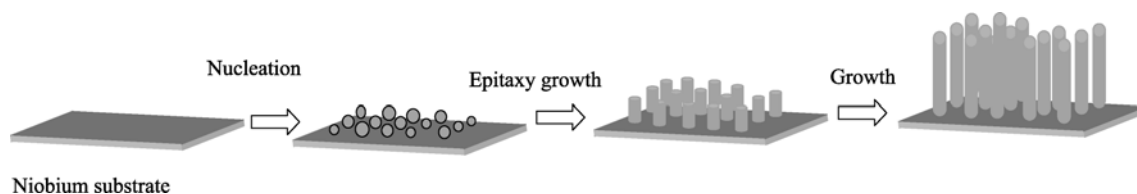
图 6 Nb_2O_5 纳米棒阵列的合成机理图

Fig. 6 Schematic illustration of the formation mechanism of Nb_2O_5 nanorods array

为 150°C 反应 10h 制备得到的氧化铌纳米棒长度为 $\sim 1\mu\text{m}$, 直径为 $\sim 180\text{ nm}$, 截面呈六边形. 研究表明, 通过水热方法可以制备形貌可控的各种 Nb_2O_5 薄膜.

参考文献:

- [1] Lai F H, Lin L M, Huang Z G, *et al.* Effect of thickness on the structure, morphology and optical properties of sputter deposited Nb_2O_5 films. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**(4): 1801–1805.
- [2] Zhu H Y, Zheng Z F, Gao X P, *et al.* Structural evolution in a hydrothermal reaction between Nb_2O_5 and NaOH solution: from Nb_2O_5 grains to microporous $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ fibers and NaNbO_3 cubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(7): 2373–2384.
- [3] Gargi A, Reddy G B. Study of surface morphology and optical properties of Nb_2O_5 thin films with annealing. *J. Mater. Sci. Mater. Elect.*, 2005, **16**(1): 21–24.
- [4] Zander D, Lyubenova L. Influence of the Nb_2O_5 distribution on the electrochemical hydrogenation of nanocrystalline magnesium. *J. Alloys Compd.*, 2007, **434–435**: 753–755.
- [5] Dolci F, Chio M D, Baricco M, *et al.* Niobium pentoxide as promoter in the mixed $\text{MgH}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ system for hydrogen storage: a multitechnique investigation of the H_2 uptake. *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**(17): 7180–7185.
- [6] Ristic M, Popovic S, Music S. Sol–Gel synthesis and characterization of Nb_2O_5 powders. *Mater. Lett.*, 2004, **58**(21): 2658–2663.

- [7] Velten D, Eisenbarth E, Schanne N, *et al.* Biocompatible Nb₂O₅ thin films prepared by means of the Sol-Gel process. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2004, **15**(4): 457-461.
- [8] Brayner R, Verduraz F B. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**(7): 1457-1466.
- [9] Kominami H, Oki K, Kohno M, *et al.* Novel solvothermal synthesis of niobium(V) oxide powders and their photocatalytic activity in aqueous suspensions. *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**(2): 604-609.
- [10] Zhang Y H, Xiong G X, Yao N. Preparation of titania-based catalysts for formaldehyde photocatalytic oxidation from TiCl₄ by the sol-gel method. *Catal. Today*, 2001, **68**(1/2/3): 89-95.
- [11] Sobota P. Metal-assembled compounds: precursors of polymerization catalysts and new materials. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**(11/12): 1047-1060.
- [12] 尚鸿艳, 梅 华, 周幸福, 等(SHANG Hong-Yan, *et al.*). 通过相变制备多孔 Nb₂O₅. 无机化学学报(Chinese J. Inorg. Chem), 2008, **24**(11): 1812-1815.
- [13] Yan C L, Xue D F. Formation of Nb₂O₅ nanotube arrays through phase transformation. *Adv. Mater.*, 2008, **20**(5): 1055-1058.
- [14] Zhou X F, Hu Z L, Fan Y Q, *et al.* Microspheric organization of multilayered ZnO nanosheets with hierarchically porous structures. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(31): 11722-11728.
- [15] Liu L, Qian J S, Li B, *et al.* Fabrication of rutile TiO₂ tapered nanotubes with rectangular cross-sections via anisotropic corrosion route. *Chemical Communications*, 2010, **46**(14): 2402-2404.
- [16] Liu L, Li B, Yu D H, *et al.* Temperature-induced solid-phase oriented rearrangement route to the fabrication of NaNbO₃ nanowires. *Chemical Communications*, 2010, **46**(3): 427-429.
- [17] Liu L, Cui Y M, Li B, *et al.* Study on the surface erosion route to the fabrication of TiO₂ hollow spheres. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**(8): 2596-2601.
- [18] Ganin E V, Gelmboldt V O, Koroeva L V, *et al.* Structure of dibenzocrown ethers and their h-bonded adducts. 3. isolation of oxonium ions by biphenyl-20-crown-6 and [1.5]dibenzo-18-Crown-6 in complexes with [NbF₆]⁻ and [TaF₆]⁻. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 2006, **56**(3/4): 345-354.