

水熱法合成之氧化鋅與氧化鈦奈米線應用於鈦酸鋅微波陶瓷燒結之研究

施權峰*、李偉民、林明珉、洪廣騰

國立成功大學電機資訊學院電機工程學系

cfshih@mail.ncku.edu.tw

1. Journal of the Electrochemical Society, Volume:156, Issue:1 pp.E13-E17(2009).
2. Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, vol. 18, iss. 20.(4 November 2008)

金

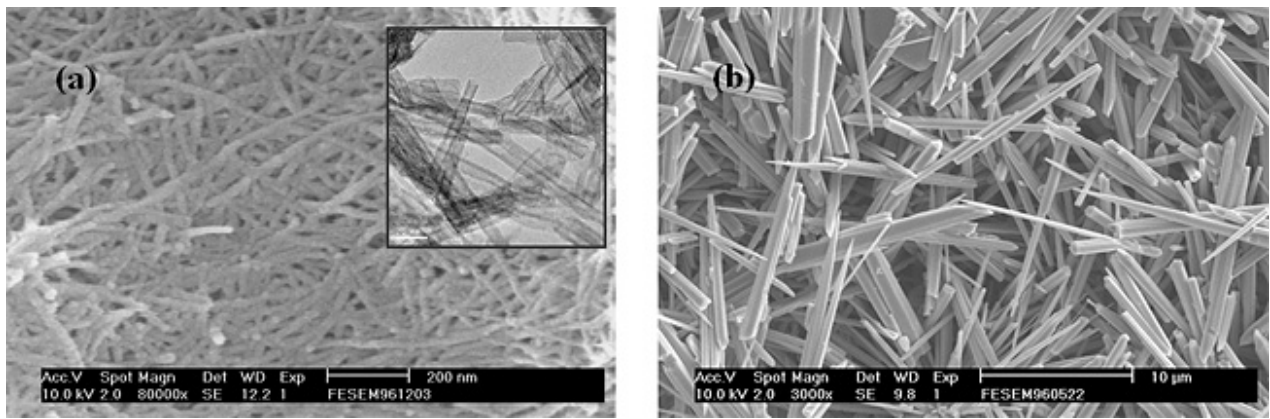
屬氧化物奈米線(nanowires)近年來已經被證實具有相當多的應用潛力，包括真空電子發射器、感測器、電荷儲存、光發射器、光偵測器與太陽能電池等。其中尤以氧化鋅(ZnO)與氧化鈦(TiO₂)的奈米粒子、奈米柱、奈米管與奈米線等結構，因其特殊的光電行為而最受矚目。然而，大多數此類奈米材料的開發仍處於學術研究階段，離應用有一段距離。文獻中也尚無不同奈米線之間的混成應用。從表面積的觀點來看，相同質量的粉末，線型會比球型有更高的表面積。從表面能的觀點，非球型的粉末具有更高的表面能。因此，線型的粉末有機會增強表面擴散與反應，進而增加粉末燒結的緻密性與品質。



本論文嘗試開發氧化鋅與氧化鈦奈米線的混成應用。由於奈米粉末已經被證實在陶瓷燒結時具有降低燒結溫度的功用，我們把目標放在利用氧化鋅與氧化鈦的奈米線來合成鈦酸鋅陶瓷。鈦酸鋅已經是商業化的低溫共燒陶瓷(low-temperature co-fired ceramics, LTCCs)材料，此材料不藉由添加玻料或燒結促進劑來降低其燒結溫度仍然是具有挑戰性的研究課題。

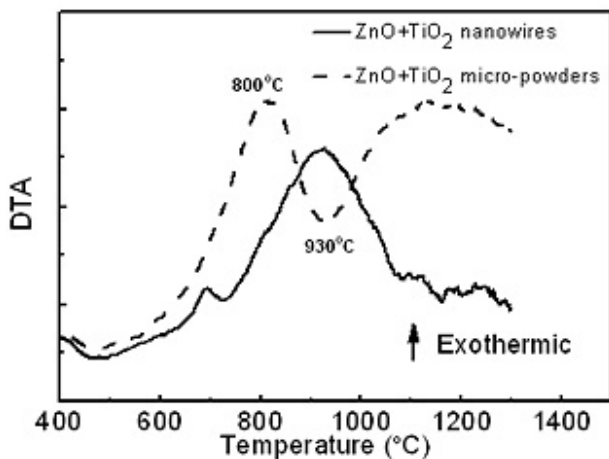
首先，我們分別利用水熱法來合成兩種奈米線材料：(1)氧化鋅奈米線：將Zn(NO₃)₂•6H₂O (Showa chemical; purity>99%)、polyethylene glycol (PEG) (Showa chemical; 0.15 g)、ammonia (1 M)和deionized water 混合後形成硝酸鋅的水溶液(0.054M) 並靜置於鐵福龍燒杯(Teflon vessel)中。待其平衡後，我們將此溶液做24小時持溫的水熱處理(80 °C)。24小時之後，我們將溶液降溫並離心收集氧化鋅的析出物，最後用去離子水洗淨並在大氣中烘乾(60 °C)。(2)氧化鈦奈米線：先將5毫克的氧化鈦粉末 (Showa chemical; purity>99%) 加到 (180 ml, 1M) NaOH 中並放置於鐵福龍燒杯。待其平衡後，我們將此溶液做24小時持溫的水熱處理(130 °C)。之後，我們收集冷卻後的析出物並用去離子水和硝酸清洗，直到溶液的 pH 值小於7。我們重複以上的步驟，直到粉末的量達到陶瓷燒結所需(~ 50 g)。

圖一(a)與圖一(b)分別是利用水熱法合成的氧化鈦與氧化鋅奈米線的、掃描式電子顯微鏡影像，圖一(a)的插圖是氧化鈦奈米線的穿透式電子顯微鏡影像。由圖中可以看到TiO₂ 與 ZnO 奈米線的平均直徑約15nm 和400 nm。此外，氧化鈦 的BET比表面積量測為 210 m²/g, (~tens m²/g)。

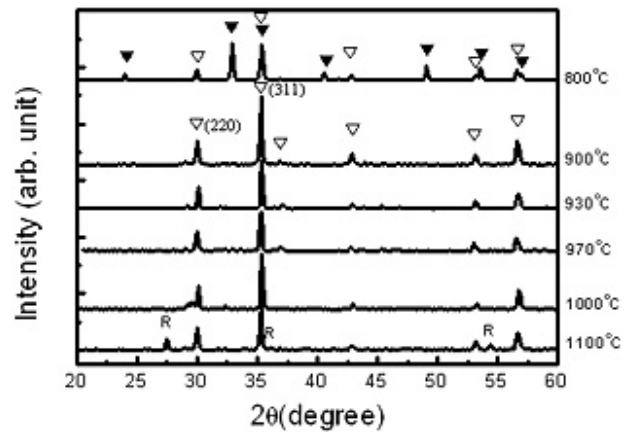


圖一、掃描式電子顯微鏡影像。(a)氧化鈦奈米線 (b) 氧化鋅奈米線. 圖一(a)的插圖是氧化鈦奈米線的穿透式電子顯微鏡影像，圖中可看出其多壁且中空的結構。

為了比較熱穩定性，我們準備了兩組樣品。樣品(I)是氧化鋅奈米線混合一般的微米級氧化鈦粉末；樣品(II)是氧化鋅奈米線混合氧化鈦奈米線。從DTA的放熱、吸熱峰值可以觀察到樣品(I)的相轉變符合傳統 TiO_2 -ZnO的相圖： $\text{c-Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ 在800 轉變成 h-ZnTiO_3 ，且在930 分解成rutile和 $\text{c-Zn}_2\text{TiO}_4$ 。然而，使用奈米結構進行燒結的相變化則不盡相同。我們發現鈦酸鋅的轉變溫度似乎提早了約15 。此外，樣品(II)鈦酸鋅的吸熱凹峰往低溫處移動到800 以下，可能起因於使用了高比表面積的 TiO_2 。樣品(II)的XRD繞射圖觀察與DTA相符合。

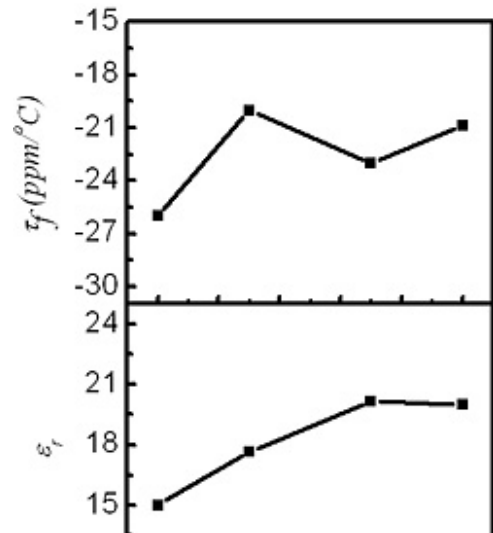


圖二、DTA曲線 (I) ZnO 奈米線混合微米級的 TiO_2 (虛線)(II) ZnO 奈米線混合 TiO_2 奈米線(實線)

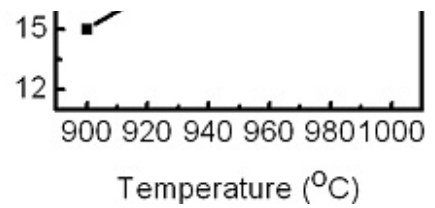


圖三、樣品(II)的XRD圖

氧化鈦：氧化鋅(莫耳比1:1)混合的奈米線經由固態反應法可以不經煨燒成功的合成。煨燒過程的省略代表陶瓷粉體夠細緻，而此方法可以降低製程成本。燒結後的陶瓷塊材我們進行微波頻率的介電特性量測。當燒結溫度在1000 時，品質因素與共振頻率的乘積($Q \times f$)達到22000；而溫度從900到1000 時，介電常數(ϵ_r)從15上升到21。這樣的特性證明了他在微波元件應用的潛力。此外，當燒結溫度從900到930 時， τ_f 從-26微微上升到-20，然而當溫度持續上升到1000 時， τ_f 能維持在-20 ppm/ 。因為rutile有高 τ_f (+450 ppm/)及 ϵ_r (105)，所以鈦酸鋅的 τ_f 是與rutile的數量有關。鈦酸鋅的介電常數在這樣大的溫度範圍內並沒有很明顯的變化。因此，想要讓 τ_f 趨近於零理論上可以容易達成的，只要與少



量的TiO₂或其它正 τ_f 值的陶瓷材料共燒，燒結溫度超過1000 即可。這意味著此材料系統藉由奈米線燒結可望在1000 以下的溫度獲得不錯的介電特性，同時保有接近於零的共振頻率溫度係數。而鈦酸鋅分解的溫度從945 移到小於800 ，暗示著使用奈米級的材料來做燒結，可以有效的降低燒結溫度。



圖四、鈦酸鋅在不同燒結溫度的 τ_f 與 ϵ_r

總結而言，本篇論文介紹利用水熱法來合成ZnO及TiO₂奈米線的方法，同時利用他們來進行無煨燒固態燒結鈦酸鋅的過程。由此論文也發現鈦酸鋅獨特的相變化與微波介電特性，來自於奈米線燒結的特殊性。未來奈米線燒結的技術可望應用在需要低溫與低成本的陶瓷製造，而燒結過程的動力學與熱力學也將是新的研究課題。

Copyright 2009 National Cheng Kung University