

Preparation of Biomorphic Porous Hierarchical SnO₂ Nanomaterials

Li Wei¹, Hui-Lan Su^{1*}, Fang Song¹, Won-Jin Moon², Di Zhang^{1*}

¹State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai

²Korea Basic Science Institute, Gwangju Center, Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju, Republic of Korea

Email: hlsu@sjtu.edu.cn; venus_wei@163.com

Received: Mar.30th, 2011; revised: Apr.26th, 2011; accepted: Apr.29th, 2011.

Abstract: In this work, three-dimensional well-organized SnO₂ with porous hierarchy has been successfully synthesized by using pollen grains as the biotemplate and SnCl₄-ethanol solution as the precursor. A series of simple and effective procedures, such as stirring, rinsing, drying, carbonizing, calcinations, etc, were employed. XRD, FESEM, and HRTEM analysis were carried out to investigate the structures and compositions of original pollen grains and the final products calcinated at different temperatures(300°C, 400°C, and 500°C). A detailed explanation is given on the biotemplating synthesis of porous hierarchical SnO₂ nanomaterials.

Keywords: Porous Hierarchy; Tin Oxide; Biomorphic Nanomaterials; Pollen Grains

生物形态多孔分级结构氧化锡纳米材料的制备研究

位莉¹, 苏慧兰^{1*}, 宋钊¹, 文元振², 张荻^{1*}

¹上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海

²韩国基础科学支援研究院光州分院, 光州, 韩国

Email: hlsu@sjtu.edu.cn; venus_wei@163.com

收稿日期: 2011年3月30日; 修回日期: 2011年4月26日; 录用日期: 2011年4月29日

摘要: 利用生物模板(油菜花粉)自身的分级结构, 以四氯化锡酒精溶液为前躯体, 通过搅拌、清洗、干燥、碳化、煅烧等简单有效的处理方法制得了与油菜花粉内部结构相似的三维有序多孔结构氧化锡纳米材料。采用 XRD、FESEM、HRTEM 测试手段, 从结构、组织和成分方面, 对天然生物材料和不同煅烧温度下(300°C、400°C、500°C)所制备的氧化锡遗态材料进行了对比研究, 并详细阐述了模板复制过程及生物模板在遗态材料合成过程中的作用。

关键词: 多孔分级结构; 氧化锡; 遗态材料; 花粉

1. 引言

多孔分级结构纳米材料除了具备纳米材料典型的表面效应^[1]、体积效应^[2,3]、量子尺寸效应^[4]、宏观量子隧道效应^[5]等独特性质外, 同时由于其具有丰富的微孔和介孔, 大的比表面积、选择渗透性等, 使其在分离提纯、选择性吸附、催化剂装载、光电器件、及传感器研制等许多功能材料领域展现出了重要的应用

价值而引起广泛关注。目前制备多孔分级结构纳米材料的方法有很多, 如煅烧前驱体法、溶胶-凝胶法、热分解法等^[6]。但由于工艺条件的限制, 这些方法难以获得精细的分级多孔结构。而生物模板法作为一种新发展起来的合成多孔纳米材料的重要方法, 越来越受到人们密切的关注。

在自然界数十亿年的长期演化过程中, 形成了各

种完美独特的分级精细结构并具备优异的性能。把生命体系中这种独特的组织结构和形成机制运用到材料的制备中来,得到的目标产物在微纳米连续尺度范围内具有复杂的结构形态及多层次分布,这将为开发利用具有特殊性能的功能材料提供可能。早在 1990 年,日本青森工业实验场的冈部敏弘和斋藤幸司^[7]就开发出了生态木材陶瓷,一种采用木材(或其它木质材料)在热固性树脂中浸渍后真空碳化而成的新型多孔质碳素材料。另外,日本 Kunitake 课题组利用天然纤维素(纸张、棉纤维)为模板制备了具有分级结构的氧化物材料^[8]。而张荻课题组^[9]的研究以白松、黑胡桃木和水曲柳等植物结构为模板,预处理后经硅树脂和钛酸四丁酯等物质的浸渍与耦合处理,制备了具有保持植物纤维原始形态的多孔碳化物遗态材料。近年来,又有不少研究学者尝试利用其他植物组织,如花粉^[10],做模板来探索一些新型材料的制备。其中,油菜花粉作为显花植物的雄性配子体,富集大量的营养物质,由花粉壁和内含物(或称原生质,是花粉主要营养物质)所组成。这种花粉粒个体极小,一般为 10~100 μm ,具有天然的多孔精细结构,适合用作模板以制备多孔分级结构的新型功能材料。

二氧化锡作为一种典型的宽带隙 n 型半导体材料,晶体禁带宽度约为 3.65 eV,因具有良好的透光性(可见光区)、紫外吸收系数大、电阻率低、化学性能稳定等优异的光电性质和化学性质,广泛地应用于透明电极、气敏元件、光敏元件、光催化、抗静电涂层,以及太阳能电池等领域。

基于以上所述,本工作以多孔分级结构纳米功能材料的设计制备为主旨,采用具有多层次、多尺度本征结构和特殊分子官能团的油菜花粉为模板,设计了制备多孔分级结构纳米氧化锡的遗态转化工艺,制备流程简单、成本低,实现了材料合成与组装的一体化。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

结晶四氯化锡和分析纯 AR, 国药集团化学试剂有限公司(上海); 油菜花粉, 江西汪氏蜂蜜园有限公司; 蒸馏水。锡源前驱体溶液的制备采用 40 克结晶四氯化锡和 250 毫升无水乙醇, 在恒温磁力搅拌器下混合均匀得四氯化锡酒精溶液。

2.2. 纳米氧化锡的制备

称取适量的花粉, 放入无水乙醇溶液中, 在磁力搅拌器作用下洗涤 2 遍。以 5 克: 50 毫升的比例, 将处理后的花粉溶于四氯化锡酒精溶液中, 磁力搅拌至少 10 小时后, 将溶液抽滤, 并依次用酒精和蒸馏水清洗, 之后干燥处理, 接着在有氮气保护气氛下以 2°C/min 的速率升温至 600°C, 保温 6 h, 冷却后将氮气保护下热处理后的产物以 2°C/min 的速率分别升温至 300°C、400°C、500°C, 保温 6 小时, 得到最终产物。实验流程图如图 1。

2.3. 产物结构和形貌的表征

用全自动 X 射线衍射仪 D8-Advance Bruker-AXS (Cu-K α 射线, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 于室温下对合成的纳米多孔氧化锡进行物相分析; 采用 Philips-XL30 场发射扫描电镜(FESEM)观察产物的表面形貌特征, 工作电压 25 kV, 分辨率 1 nm; 采用 JEOL JEM-2010 透射电镜(TEM)和 JEOL JEM-2100F 高分辨透射电镜(HRTEM), 进行产物的形貌和大小观察, 并得到其选区电子衍射花样。

3. 结果和讨论

图 2 为不同条件下得到的最终产物的 X 射线衍射花样。其中, (a)为未进行煅烧所得的样品, (b)、(c)、(d)分别为在 300°C、400°C、500°C 氧化炉中煅烧后所得的产物。根据 XRD 结果, 氧化煅烧前样品应该为非晶态碳和少量的锡单质, 花粉和四氯化锡的浸渍物在水清洗后, Sn^{4+} 水解生成 $\text{Sn}(\text{OH})_4$, 在接下来的氮气保护气氛下热处理过程中, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 分解生成 SnO_2 , 花粉模板脱水, 残留大量的 C, 当达到一定温度后, 生成的 SnO_2 会被 C 还原为 Sn (β 相)^[11,12], 而由于

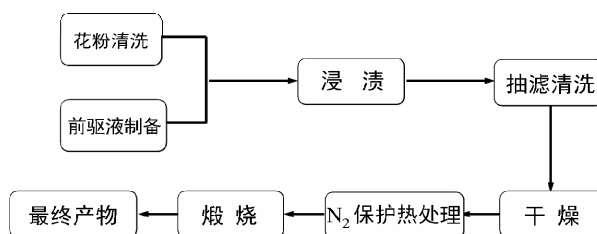


Figure 1. Experimental flow chart

图 1. 实验流程图

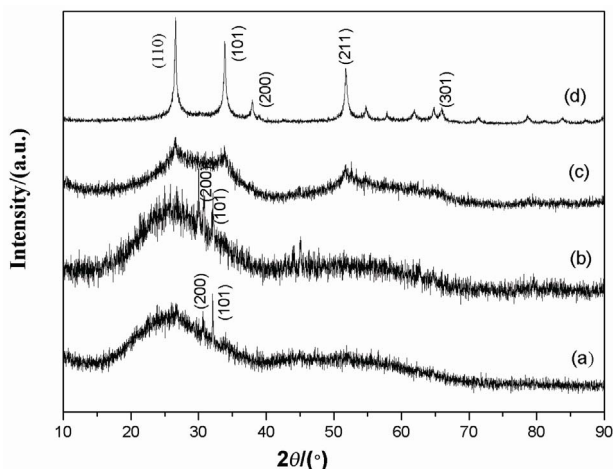


Figure 2. XRD patterns of the samples (a) before calcination; (b) calcined at 300°C; (c) calcined at 400°C; (d) calcined at 500°C, respectively

图 2. 产物的 XRD 花样图 (a) 燃烧前碳化物; (b) 300°C 煅烧产物; (c) 400°C 煅烧产物; (d) 500°C 煅烧产物

此时 C 含量非常大, 其衍射峰相对较弱; 在 300°C 氧化炉煅烧后, (b) 中依然没有明显观察到 SnO_2 生成, 花粉模板未完全去除, 残留部分 C, 并且 Sn 发生部分氧化^[13]; 当煅烧温度升高到 400°C、500°C 时, 锡完全氧化为 SnO_2 , 此外(c) 中 20~40° 间依稀可见的突起显示了残余的非晶态碳产生的馒头峰, 故 400°C 煅烧后, 得到的产物为 SnO_2 和 C 的复合物。而(d) 中经标定的衍射晶面(110)、(101)、(200)、(211)、(301)证实了典型的 SnO_2 金红石(四方相, 空间群 P42/mnm) 结构的存在, 所以, 样品经 500°C 煅烧后, 全部得到了 SnO_2 。此外, 由(d), 根据 Scherrer 公式:

$$D_c = 0.89\lambda / (B \cos q)$$

λ 为 X 射线波长, B 为衍射峰半高宽, q 为衍射角, 可估算出 SnO_2 平均晶粒尺寸 D 为 5 nm 左右, 从而证明了经 500°C 煅烧处理所制得的氧化锡为纳米晶。

SEM 对样品的形态结构进行了分析。原始花粉的 SEM 照片如图 3(a) 所示, 可以看出原始花粉粒的微观形貌呈现椭球状, 外壁表面具有清晰的网状雕纹, 网眼大小不等, 形状不规则但均匀分布。网眼内具有小穿孔或颗粒, 网脊表面平滑、连续。图 3(b) 至(d) 分别为 300°C、400°C、500°C 煅烧后样品的 SEM 图像。三者几乎完全复制了模板——油菜花粉的结构特征, 模板上形成的介孔氧化物, 由于模板的烧除, 内部呈空心结构, 而介孔组成的空心骨架之间又被三维有序的

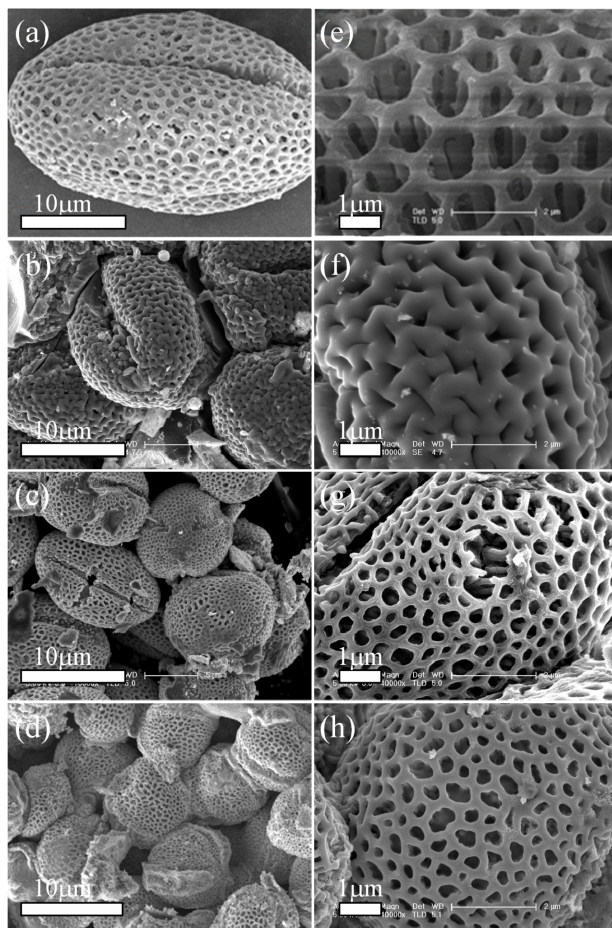


Figure 3. FESEM images of (a) original pollen grains, (b)-(d) samples calcined at 300°C, 400°C, 500°C, respectively and (e)-(h) corresponding high magnification

图 3. (a) 原始花粉, (b)-(d) 300°C、400°C、500°C 煅烧产物及 (e)-(h) 相应的高放大倍数下的 FESEM 图

大孔分隔, 呈现出三维网状多孔分级结构, 而且网脊表面光滑。进一步观察高倍放大下的照片(图 3(f) 至(h)) 可以发现, 在原骨架之中, 模板材料分解后, 留下的管状孔洞形成了中空管结构, 并且互联互通, 最终在原始模板的调节控制下形成了三维有序的网状结构。经实验分析研究, 由于油菜花粉本身的分级结构以及其表面具有的亲油性, 有助于有机物在花粉表面形成液膜, 而表面的蛋白质等生物大分子通过其与前驱溶质粒子间的静电力、范德华力、氢键等作用, 引导溶质粒子继承组装原模板的三维多孔分级结构。这表明生物模板的形态结构最终决定了合成产物的结构特征, 体现了其在遗态材料形成过程中对整体形态结构的模板作用, 而遗态材料更细微的结构、形貌则与模板中生物大分子和前驱溶液离子间的相互作用有关, 即生

Table 1. Contents of elements determined by energy spectrum analysis of samples calcined at different temperatures

表 1. 不同温度下煅烧产物能谱分析结果显示所得煅烧产物中各元素的含量

Elements	Weight(%) (Sample calcined at 300°C)	Weight(%) (Sample calcined at 400°C)	Weight(%) (Sample calcined at 500°C)
C K	61.53	9.8	—
O K	30.54	42.34	34.79
Sn L	7.94	43.32	61.14
P K	—	4.54	4.08

物模板参与的物理化学反应中的调控引导作用^[14]。

通过 SEM 所带能谱仪(EDS)对不同条件下形成的产物进行成分分析, 所得分析结果见表 1。EDS 的数据同时也验证了 XRD 的分析结果: 300°C 煅烧温度偏低, 产物中残存大量的碳, 大部分模板 C 成分没有去除。温度升至 400°C 煅烧后, 产物中仍有少量的碳存在, 同时检测到少量的 P 元素。而 500°C 煅烧后, 产物的主要成分是氧化锡, 同时含有少量的 P 元素。在 400°C 和 500°C 的煅烧产物中检测到少量 P 元素存在, 这应该是来源于模板材料花粉成分, 随着煅烧温度的升高, 浸渍后产物经煅烧处理, 其中的花粉成分经历了脱水、分解而去除模板, 获得的煅烧产物中含 C 成分逐渐降低, P 元素在终产物中的相对含量逐渐增加而表现出来。而 P 元素在终产物中的存在可能对材料的某些性质带来改善^[15,16]。

图 4 为 400°C 和 500°C 煅烧后产物的透射电镜 (TEM) 照片。每一个具有平行点阵阵列的区域为一个 SnO₂ 纳米晶, 由此测出其晶粒尺寸约为 5.6 nm, 这与 Scherrer 公式估算结果基本一致。(b) 中的晶格条纹清

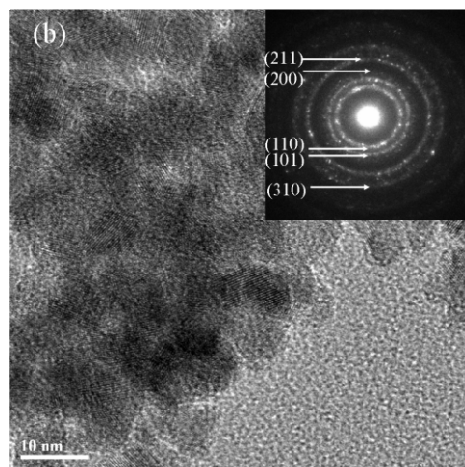
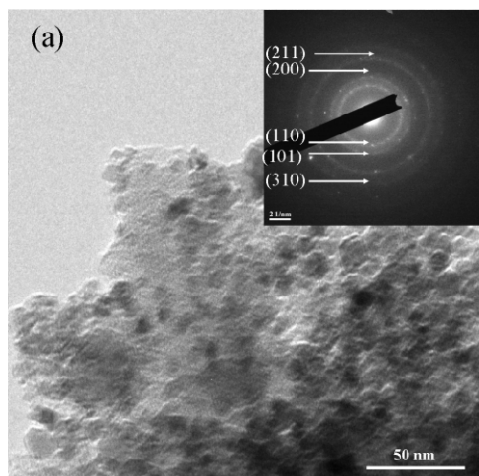


Figure 4. TEM images of samples (a) calcined at 400°C and (b) calcined at 500°C, respectively. The insets in (a) and (b) are corresponding SAED patterns, respectively
图 4. 两种产物的 TEM 图(a)400°C 煅烧产物; (b)500°C 煅烧产物, 插图为对应的选区电子衍射图样

晰可见, 说明结晶程度较好。此外, 纳米 SnO₂ 颗粒构成的结构具有微孔和介孔, 以上结果表明, 制备过程中由于油菜花粉模板的作用, 经氮气保护气氛热处理和煅烧后, 尺寸约为 5.6 nm 的纳米 SnO₂ 颗粒通过自组装形成了多孔分级纳米材料。(b) 中插图的选区电子衍射图样, 由均匀的圆环组成, 可以标定为金红石型 SnO₂ 的各个晶面(110), (101), (200), (211)和(301), 这和 XRD 衍射分析的结果完全吻合, 说明在 500°C 煅烧后所得产物为金红石结构的 SnO₂。

4. 结论

本工作以天然生物油菜花粉为模板, 四氯化锡为前驱溶液, 经浸渍过程并结合氮气保护气氛处理、烧结处理以去除原始模板, 调节不同的烧结温度发现, 300°C 煅烧后, 未检测到 SnO₂ 半导体金属氧化物; 400°C 煅烧温度下, 得到了以碳为载体的 SnO₂ 和 C 的纳米多孔复合材料; 而在 500°C 煅烧后, 形成的终产物主要是 SnO₂, 并保留原模板的形态结构特征, 得到了三维有序多孔分级结构的纳米氧化锡。整个工艺流程简单、绿色、有效, 为制备具有复杂精细结构的功能材料提供了新颖的设计思想和有效的工艺途径, 拓宽了其在相关领域的应用前景。

5. 致谢

感谢国家自然科学基金委、科技部中法合作项目

(2009DFA52410)、上海市科委(10JC1407600, 09ZR1414700, 09520703400)、以及中韩 SJTU-KBSI 合作项目提供的资助。

参考文献 (References)

- [1] Y. Ping. Magnetic properties of fine cobalt particles prepared by metal atom reduction. *Appl. Phys.*, 1990, 67(9): 4502-4504.
- [2] M. Uehara. Staircase behavior in the magnetization reversal of a chemically disordered magnet at low temperature. *Phys. Lett.*, 1986, 114(1): 23-26.
- [3] P. Ball. Science at the stomic scale. *Nature*, 1992, 355(6363): 761.
- [4] A. Hagfeldt. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chem. Rev.*, 1995, 95(1): 49-68.
- [5] A. J. Legget. Dynamics of the dissipative two-state system. *Rev. Mod. Phys.*, 1987, 59(1): 1-85.
- [6] 郭正. 多孔气敏性氧化物纳米材料的制备与应用研究[D]. 安徽: 中国科学技术大学, 2008.
- [7] T. Okabe. *Research and Development of Woodceramics-Woody Porous Carbon Materials*. Tokyo: Publishing Co., Ltd, 1996: 2.
- [8] J. G. Huang, T. Kunitake. Nano-Precision Replication of Natural Cellulosic Substances by Metal Oxides. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(39): 11834-11835.
- [9] 张荻. 遗态材料的制备及微观组织分析[J]. *中国科学 E 辑*, 2004, 34(7): 721-729.
- [10] S. R. Hall. Fabrication of Porous Titania(Brookite) Microparticles with Complex Morphology by Sol-Gel Replication of Pollen Grains. *Chem. Mater.*, 2006, 18(3): 598-600.
- [11] H. L. Zhao, D. H. L. Ng, Z. Q. Lu, et al. Carbothermal synthesis of SnxSb anode material for secondary lithium-ion battery. *J. Alloys Compd.*, 2005, 395(1-2): 192-200.
- [12] 杨同欢, 周学酬, 李求忠等. 纳米 Sn/SnO₂/石墨复合材料作为锂离子电池负极材料的研究[J]. *化工时刊*, 2008, 22(6): 1-3.
- [13] 严辉, 马黎君, 陈光华等. 金属 Sn 薄膜的高温氧化与表面特征[J]. *物理学报*, 1997, 46(8): 1658-1664.
- [14] T. X. Fan, S. K. Chow, D. Zhang. Biomorphic mineralization: From biology to materials. *Prog. Mater Sci.*, 2009, 54(5): 83-85.
- [15] Y. Y. Lv, L. S. Yu, H. Y. Huang, et al. Preparation, characterization of P-doped TiO₂ nanoparticles and their excellent photocatalytic properties under the solar light irradiation. *J. Alloys Compd.*, 2009, 488(1): 314-319.
- [16] M. A. Khan, X. Wei, X. Y. Jiang, et al. Influence of p-doping hole transport layer on the performance of organic light-emitting devices. *Semicond. Sci. Technol.*, 2008, 23(5).