

# SnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub> 为前驱体的柠檬酸凝胶法制备的 20% RuO<sub>2</sub>-80% SnO<sub>2</sub> 组织研究

Study on Microstructure of 20% RuO<sub>2</sub>-80% SnO<sub>2</sub> Prepared by Citrate-gel Method Using SnCl<sub>2</sub> and SnCl<sub>4</sub> as Precursor

邵艳群, 唐 电

(福州大学 材料研究所, 福州 350108)

SHAO Yanyun, TANG Dian

(Institute for Materials Research, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

**摘要:** 以 RuCl<sub>3</sub>、SnCl<sub>2</sub>、SnCl<sub>4</sub> 为源物质, 柠檬酸为络合剂, 无水乙醇为溶剂制备了纳米级 20% RuO<sub>2</sub>-80% SnO<sub>2</sub>。采用 XRD、TEM 和比表面(BET)等测试技术研究了产物的组织结构。结果表明: 粉体为分散性良好、尺寸分布均匀、具有优良热稳定性的金红石相。以 SnCl<sub>2</sub> 为反应物, 完全形成尺寸约为 10nm 的(Ru, Sn)O<sub>2</sub> 固溶体。以 SnCl<sub>4</sub> 为反应物, 形成 SnO<sub>2</sub> 和 RuO<sub>2</sub> 混合物。钌出现的温度比单一以 RuCl<sub>3</sub> 为源物质时出现的温度高, 超过钛阳极的常规制备温度 450~550℃。SnO<sub>2</sub> 可以有效控制 Ru 的产生并阻止 RuO<sub>2</sub> 的择优生长取向。400℃加热保温 1h 的样品, 其表面积比 600℃加热的比表面积大, 前驱体为 SnCl<sub>2</sub> 制备的粉末的比表面积具有比前驱体为 SnCl<sub>4</sub> 时的大。

**关键词:** 柠檬酸盐凝胶法; 纳米材料; 组织结构; SnO<sub>2</sub>; RuO<sub>2</sub>

中图分类号: TF123.1, TG146.13 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0228-04

**Abstract:** Nano-sized 20% RuO<sub>2</sub>-80% SnO<sub>2</sub> materials were synthesized by the citrate-gel method using RuCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub> and citric acid as precursor and anhydrous ethanol as solvent. The structures of the derived powders were characterized by XRD, TEM and BET techniques. It is shown that the materials obtained were composed of rutile-type oxide phases with fairly narrow distribution in size and good thermal resistant properties. (Ru, Sn)O<sub>2</sub> with sizes of about 10nm was obtained when SnCl<sub>2</sub> was used as source material. Rutile-type mixed oxides of SnO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> was obtained while SnCl<sub>4</sub> was used as source material. Sn ions can effectively increase the temperature that metal Ru was formed. It is above the temperature of 450-550℃ at which the Ti anode was commonly prepared. The ultrafine SnO<sub>2</sub> effectively destroyed the preferred orientation structure of RuO<sub>2</sub>, which improved the dispersing abilities and sizes of powders and would control the growth tendency of RuO<sub>2</sub>. The surface areas of the powders heated at 400℃ for 1h were bigger than that of 600℃. The powders using SnCl<sub>2</sub> as precursor had a bigger surface area than that of SnCl<sub>4</sub>.

**Key words:** citrate-gel method; nano-material; structure; tin oxide; ruthenium oxide

贵金属氧化物 RuO<sub>2</sub> 具有很高的活性和导电性, 从而为钛阳极工业化的实现提供了保证<sup>[1]</sup>。以单一钌盐为源物质, 无论采用热分解方法<sup>[2-6]</sup>, 还是乙醇钌的溶胶凝胶法<sup>[7]</sup>, 甚至采用被广泛公认的最成功制备氧化物的 Pechini 法<sup>[8,9]</sup>, 在常规钛阳极制备温度范围内常含有单质钌。就电极的性能而言, 单质钌属有害相<sup>[10]</sup>。为了避免 Ru 的出现, 提高钛阳极的性能, 仅通过改变单一钌源物质溶液的性质和制备方法的作用是非常有限的, 甚至是很困难的, 必须引入其他在溶液中更易以金红石相析出的组元, 改变溶液的整个反应历程, 来有效遏制利于 Ru 形成的环境。SnO<sub>2</sub> 是一种具

有多晶结构的 n 型半导体金红石型氧化物, 是钛阳极材料中最常用的一种非贵金属氧化物, 具有提高催化选择性可以与 RuO<sub>2</sub> 相媲美的优点<sup>[11,12]</sup>。SnO<sub>2</sub> 还具有调节气体析出电位的作用<sup>[13]</sup>, 与 RuO<sub>2</sub> 晶型结构相同, 离子半径相近, 可互成固溶体<sup>[14,15]</sup>。文献[15]采用醇盐为源物质的溶胶凝胶法制备了亚微米级 RuO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 氧化物, 但存在制备流程长, 操作繁杂, 成本高等缺点, 主要还存在有害相 Ru。柠檬酸盐凝胶法<sup>[16]</sup>是近年来制备复合氧化物的一种热门方法, 其金属盐主要为硝酸盐, 其溶剂主要为含多功能团的醇类, 利用柠檬酸的多个羧基与金属离子的络合作用形成柠檬酸络

合盐,在含多功能团醇的作用下,经脱水、干燥成泡沫状干凝胶。但以金属氯化物为源物质,单官能团的乙醇为溶剂来制备有关复合活性氧化物的报导较少。本工作直接以 RuCl<sub>3</sub>、SnCl<sub>2</sub> 和 SnCl<sub>4</sub> 为源物质来制备纳米级 20% RuO<sub>2</sub>-80% SnO<sub>2</sub> 氧化物,研究不同前驱物对产物的组织结构和形貌的影响。

1 实验

1.1 试样制备

按照钌盐(锡盐):柠檬酸=1:3(摩尔比),称取 RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (Ru 原子摩尔比为 20%)、SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Sn 原子摩尔比为 80%)、SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (Sn 原子摩尔比为 80%) 和柠檬酸,分别溶解在无水乙醇中,在磁力搅拌器上先将钌盐和锡盐混合,后将柠檬酸乙醇溶液按 30 滴/min 慢慢地滴入已混合的盐溶液中。滴完后继续搅拌,使其充分反应。静置 48h 后于 160℃ 的干燥箱中烘干。将固体研磨,然后将粉未经 400, 600, 800℃ 热处理 1h,便可得到所需氧化物粉末。

1.2 检测方法

X 射线衍射实验是在日本岛津 XD-5A 型 X 射线衍射仪上,采用 Cu 靶(Kα),Fe 滤波,加速电压 35kV,管电流 20mA,扫描速度 4(°)/min 的测试条件;粉末形态和尺寸的分析是在日本 JEOL-2000EX 电子显微镜下,在加速电压 120kV 下观察的;比表面分析是将样品在 120℃ 脱气 10h 后,在美国 Micromeritics 公司 ASA P2010M 型比表面积、孔径测定仪上,低温(77K)

氮气吸附法进行测试的。

2 结果及讨论

2.1 物相与结构

图 1 示出了以 SnCl<sub>2</sub> 和 SnCl<sub>4</sub> 为源物质制备的 20% RuO<sub>2</sub>-80% SnO<sub>2</sub> 氧化物粉末的 XRD 谱线。从图 1 可见,160℃ 的曲线上只有一个馒头峰,完全呈现非晶状态,随着温度的升高,晶化明显。400℃ 时,两者曲线有很大不同。在 1a 图上,最强峰 26.47° 是 SnO<sub>2</sub> 的衍射峰。在 27.87° 度出现了一弱峰,其面间距为 0.32002nm,与金红石相 RuO<sub>2</sub> 的最强峰 0.3183nm 最接近,可能为 Sn 原子固溶到 RuO<sub>2</sub> 的晶格形成的 (Ru, Sn)O<sub>2</sub> 固溶体。在 1b 图上,在 26.54° 有一最强峰,其面间距为 0.33621nm,与 SnO<sub>2</sub> 的面间距最接近,有关 RuO<sub>2</sub> 的衍射峰很微弱,可能为 Ru 原子固溶到 SnO<sub>2</sub> 的晶格中形成的 (Sn, Ru)O<sub>2</sub> 固溶体。600℃ 加热,衍射峰更敏锐。1a 图中的 RuO<sub>2</sub> 峰完全与 SnO<sub>2</sub> 峰独立出来,相应于 RuO<sub>2</sub> 的衍射峰增多。1b 图中仍以 SnO<sub>2</sub> 相为主, RuO<sub>2</sub> 峰稍有分裂,衍射峰的强度较 400℃ 时无明显的增强。800℃ 的曲线变化与 600℃ 相似,但两者在 2θ=43.85° 附近均出现了一个峰,其面间距为 0.20634nm,与金属钌的最强峰的面间距最接近。这两幅图的其他曲线上均未检测到钌相,与单独的 RuCl<sub>3</sub> 的反应结果有别<sup>[9]</sup>,说明当 RuCl<sub>3</sub> 反应物中加入 Sn 组元有助于提高金红石相的产率或者使 Ru 出现的温度提高。

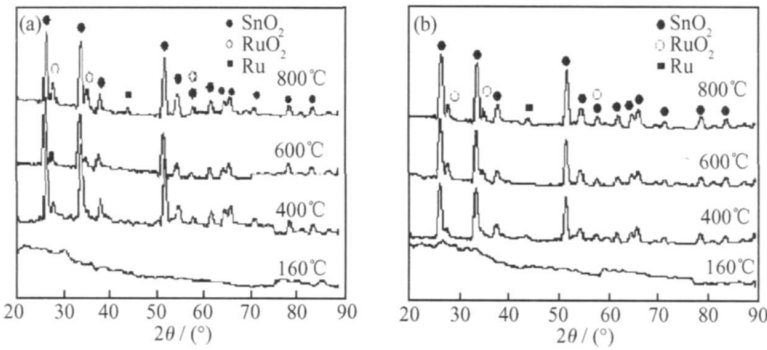


图 1 不同前驱体制备的 20% RuO<sub>2</sub>-80% SnO<sub>2</sub> 经不同温度热处理 1h 后的粉末的 XRD 图谱  
(a) SnCl<sub>4</sub>; (b) SnCl<sub>2</sub>

Fig 1 XRD patterns of 20% RuO<sub>2</sub>-80% SnO<sub>2</sub> composite system heat treated at different temperatures for 1h (a) SnCl<sub>4</sub> as precursor ; (b) SnCl<sub>2</sub> as precursor

RuO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub> 有相同的晶型,离子半径相近,易形成固溶体。以 SnCl<sub>4</sub> 为前驱体时,Sn<sup>4+</sup> 较易水解<sup>[17]</sup>,制备过程中在溶液中可观察到悬浮颗粒,此时

RuO<sub>2</sub> 还未形成,因此 SnO<sub>2</sub> 单独存在,这部分 SnO<sub>2</sub> 不能与随后出现的 RuO<sub>2</sub> 固溶。另一方面,以 SnCl<sub>2</sub> 为反应物时,由于 Sn<sup>2+</sup> 和 Ru<sup>3+</sup> 混合比 Sn<sup>4+</sup> 和 Ru<sup>3+</sup> 混合

更易形成聚合网络<sup>[18,19]</sup>, 而且  $\text{Sn}^{2+}$  和  $\text{Ru}^{3+}$  均为低价态, 性质较  $\text{Sn}^{4+}$  和  $\text{Ru}^{3+}$  更接近, 固溶能力增加, 所以 XRD 谱线上只有固溶了  $\text{RuO}_2$  的  $\text{SnO}_2$  金红石相。

金属钌出现的温度比单一  $\text{RuCl}_3$  为源物质时出现的温度高, 超过了常规钛阳极的制备温度  $450\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 。这可能是因为在溶液中,  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$  与柠檬酸的络合能力比  $\text{Ru}^{3+}$  强, 或水解或络合后, 留给溶液大量的  $\text{Cl}^-$ , 尽管满足歧化反应的热力学条件, 但动力学上却由于这些  $\text{Cl}^-$  阻止了  $\text{RuCl}_3$  的水解而使反应缓慢, 因此溶液中没有出现先析相钌。

溶液中的羟基 ( $-\text{OH}$ ) 与羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 中的双键氧容易形成较强的氢键 ( $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}-$ ), 并且羧基中的羟基上的氢容易脱去, 脱氢后的羟基氧与金属离子形成络合物 ( $-\text{O}-\text{M}-$ )<sup>[17,18]</sup>。这些络合物之间连接起来构成三维聚合物框架, 金属离子在其中以分子间形式联接,

减少了扩散距离, 部分端基团以水分子的形式排除, “树脂状”聚合物内有大量通孔, 使氧气可以与金属离子直接接触, 燃烧反应放出的热量直接使目标产物产生。因此加入  $\text{Sn}$  元素, 既可提高金红石的产率, 又能控制晶粒的长大, 这可能是  $\text{Sn}$  组元成为钛阳极首选的非贵金属元素的原因之一。

## 2.2 透射电子显微形貌

图 2 为以  $\text{SnCl}_4$  为反应物制备的  $20\%\text{RuO}_2\text{-}80\%\text{SnO}_2$  样品经不同温度处理 1h 后的 TEM 照片。从图 2a 中可看出, 颗粒异常小, 并且有方向性, 这可能是由于  $\text{RuO}_2$  相的影响<sup>[9]</sup>。但由于仅为几个纳米的  $\text{SnO}_2$  相较多, 削弱了  $\text{RuO}_2$  彼此团聚, 抑制  $\text{RuO}_2$  相的明显择优取向, 是众多的枝状晶与颗粒混合。 $600\text{ }^\circ\text{C}$  时颗粒为  $10\text{nm}$  左右的等轴晶,  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时, 颗粒大小不一。图 2 中还可可见一些针状物, 结合 XRD 谱线分析, 可能为金属  $\text{Ru}$ 。

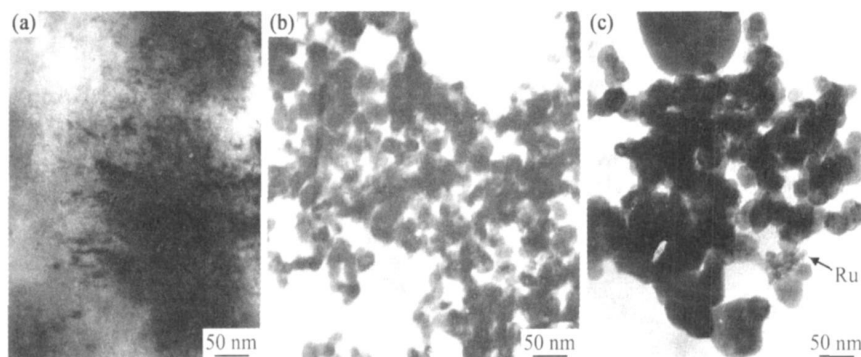


图 2 以  $\text{SnCl}_4$  为前驱体制备的  $20\%\text{RuO}_2\text{-}80\%\text{SnO}_2$  样品经不同温度处理 1h 后的电镜照片  
(a)  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $800\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 2 Images of  $20\%\text{RuO}_2\text{-}80\%\text{SnO}_2$  powders using  $\text{SnCl}_4$  as precursor heat treated at different temperatures for 1h (a)  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $800\text{ }^\circ\text{C}$

图 3 为以  $\text{SnCl}_2$  为反应物制备的  $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$  样品经不同温度处理 1h 后的 TEM 照片。图 3a 为  $400\text{ }^\circ\text{C}$  热处理 1h 后粉末的形貌图, 图 3b 为相应的选区电子衍射。可看出, 粒子分散性能良好, 颗粒尺寸大约为  $10\text{nm}$  左右, 没有金红石择优取向的形貌, 其电子衍射完全为多晶圆环, 经标定为  $\text{SnO}_2$ , 表明  $\text{Ru}$  全部被固溶到  $\text{SnO}_2$  的晶体结构中。随温度升高, 颗粒长大, 到  $600\text{ }^\circ\text{C}$  时, 已形成结晶度较好、尺寸约为  $10\text{nm}$  的等轴晶。 $800\text{ }^\circ\text{C}$  时, 颗粒大小不一, 大的有  $100\text{nm}$  左右, 小的约为  $30\text{nm}$ 。这可能是温度升高, 原子易动性大, 颗粒之间发生了融合长大。另外,  $\text{SnO}_2$  和  $\text{RuO}_2$  晶体结构中异类离子的置换能力减弱, 部分原子之间发生了结构重排, 或者  $\text{Ru}$  从  $\text{SnO}_2$  的点阵中析出或者  $\text{Sn}$  从  $\text{RuO}_2$  的点阵中析出, 形成各自的氧化物, 这些

析出的晶体颗粒小。从图 3 可看出, 尺寸较小的颗粒其边缘平直, 而尺寸大的颗粒边缘是圆弧状的, 边缘原子排列不整齐, 这可能是融合长大过程中原子来不及重排造成的。从 TEM 的分析很容易看出, 随着  $\text{Sn}$  组元的加入, 粉末的形貌、尺寸、分散性均发生了较大的变化,  $\text{Sn}$  组元的加入可有效控制  $\text{RuO}_2$  晶粒的长大和织构。

## 2.3 比表面积

表 1 为不同前驱物制备的样品经  $400\text{ }^\circ\text{C}$  和  $600\text{ }^\circ\text{C}$  热处理 1h 后由 BET 法计算出的比表面积。从中可看出,  $400\text{ }^\circ\text{C}$  加热保温 1h 的样品, 比表面积均比  $600\text{ }^\circ\text{C}$  加热粉末的比表面积大。当前驱体为  $\text{SnCl}_2$  时, 其粉末具有较大的比表面积。而对于纯  $\text{RuO}_2$ ,  $400\text{ }^\circ\text{C}$  时其比表面积仅有  $153.64\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可见, 添加

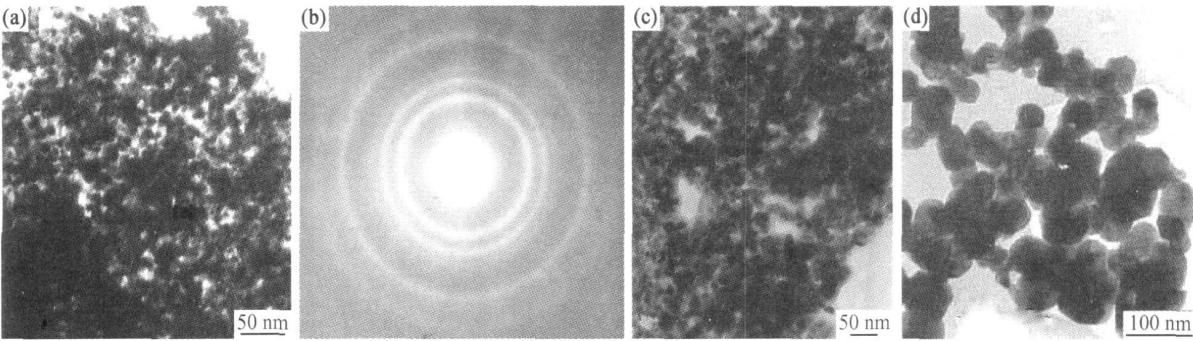


图 3 以 SnCl<sub>2</sub> 为前驱体制备的 20% RuO<sub>2</sub>-80% SnO<sub>2</sub> 样品经不同温度处理 1h 后的电镜照片  
(a) 400 °C; (b) 图 3a 相应选区电子衍射图; (c) 600 °C; (d) 800 °C

Fig. 3 Images of 20% RuO<sub>2</sub>-80% SnO<sub>2</sub> powders using SnCl<sub>2</sub> as precursor heat treated at different temperatures for 1h (a) 400 °C; (b) SED corresponding to fig. 3a; (c) 600 °C; (d) 800 °C

SnO<sub>2</sub> 可以大大提高粉末的比表面积, SnCl<sub>2</sub> 作前驱体时对提高粉末的比表面积更有利。

表 1 不同前驱体制备的 20% RuO<sub>2</sub>-80% SnO<sub>2</sub> 样品经 400 °C 和 600 °C 热处理 1h 后由 BET 法计算出的比表面积 (m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>)

Table 1 BET surface areas of 20% RuO<sub>2</sub>-80% SnO<sub>2</sub> composite system heat treated at different temperatures for 1h (m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>)

Sample	Temperature/ °C	
	400	600
SnCl <sub>4</sub> as precursor	460.29	414.51
SnCl <sub>2</sub> as precursor	508.52	484.23
RuO <sub>2</sub>	153.64	—

3 结论

(1) 以 RuCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O 和 SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 或 RuCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O 和 SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 为源物质采用 Pechini 法制备得氧化物粉末。二元氧化物粉末由金红石相的 SnO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub> 以及 (Ru, Sn)O<sub>2</sub> 和 (Sn, Ru)O<sub>2</sub> 固溶体组成, 在常规的制备钛阳极的温度下均未出现单质钌。  
(2) 加入 Sn 组元, 粉末的形貌、尺寸、分散性均发生了较大的变化, 形貌为等轴晶, 大小约为 10nm, 添加 SnO<sub>2</sub> 可以大大提高粉末的比表面积, SnCl<sub>2</sub> 作前驱体时对提高粉末的比表面积更有利。

参考文献

[ 1 ] HENRI BERNARD BEER. The invention and industrial development of metal anodes[ J ]. J Electrochem Soc, 1980, 127( 8 ): 303c - 308c.  
[ 2 ] ZENG Yi, CHEN Kang-ning, WU Wei, et al. Effect of IrO<sub>2</sub> loading on RuO<sub>2</sub> IrO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> anodes: a study of microstructure and working life for the chlorine evolution reaction[ J ]. Ceramics Inter-

national, 2007, 33(6): 1087- 1091.  
[ 3 ] PANIĆ V, DEKANSKI A, MILONJIĆ S, et al. The influence of the aging time of RuO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> sols on the electrochemical properties and behavior for the chlorine evolution reaction of activated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure[ J ]. Electrochimica Acta, 2000, 46: 415- 421.  
[ 4 ] FERNÁNDEZ J L, GENNERO DE CHIALVO M R, CHIALVO A C. Kinetic study of the chlorine electrode reaction on Ti/RuO<sub>2</sub> through the polarisation resistance[ J ]. Electrochimica Acta, 2002, 47: 1129- 1152.  
[ 5 ] LOURDES VAZQUEZ-GOMEZ, SERGIO FERRO, ACHILLE DE BATTISTI. Preparation and characterization of RuO<sub>2</sub> IrO<sub>2</sub> SnO<sub>2</sub> ternary mixtures for advanced electrochemical technology [ J ]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 67( 1 - 2 ): 34 - 40.  
[ 6 ] GONÇALVES M, ALVES M M, CORREIA J P, et al. Electro-oxidation as the anaerobic pre-treatment of fats: oleate conversion using RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub> based anodes[ J ]. Bioresource Technology, 2008, 99(17): 8207- 8211.  
[ 7 ] 唐电, 文仕学, 陈士仁, 等. 醇酐盐加氨水解制电极活性材料及组织形态[ J ]. 贵金属, 1998, 19( 3 ): 1- 4.  
[ 8 ] PECHINI M P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor[ P ]. USA Patent: 3 330 697, 1967.  
[ 9 ] 邵艳群, 唐电. 溶胶凝胶法制备纳米级 RuO<sub>2</sub> 过程中 Ru 的成因分析[ J ]. 材料热处理学报, 2006, 27( 1 ): 4- 7.  
[ 10 ] TRASATTI S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA [ J ]. Electrochimica Acta, 2000, 45: 2377- 2385.  
[ 11 ] PAULI C P D E, TRASATTI S. Electrochemical surface characterization of IrO<sub>2</sub> + SnO<sub>2</sub> mixed oxide electrocatalysts[ J ]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995, 396: 161- 168.  
[ 12 ] SMITH G, OKINAKA Y. High speed gold plating: anodic bath degradation and search for stable low polarization anodes[ J ]. Int J Electrochem Soc, 1983, 11: 2149- 2155.  
[ 13 ] PANIĆ V V, DEKANSKI A, MILONJIĆ S K, et al. RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure

溶液的浓度相关。本研究通过改变浸渍方式,发现可以有效改善这一情况:将 PS 胶粒晶体模板垂直浸入 30℃ 的 LPD 溶液中时,任模板逐渐从玻璃基片上脱落并慢慢漂浮在液体的表面,12h 后用玻璃基片把 PS 胶粒晶体模板从 LPD 溶液中捞起,去除模板后可以得到无 SnO<sub>2</sub>“表皮”覆盖的三维有序多孔 SnO<sub>2</sub> 膜。图 3c, d 是由改进的 LPI 法制备的三维有序多孔 SnO<sub>2</sub> 膜的 SEM 照片,面积较大且排列有序,基本无裂纹出现。同时研究表明,控制 PS 胶粒晶体模板的厚度,可以得到不同厚度的多孔膜结构:既可以得到多层结构,如图 3c;也可以得到单层结构,如图 3d。将图 3b, c, d 与所用的 PS 微球粒径相比还可以算出,孔直径的收缩率在 15% ~ 20% 之间,而且 PS 微球粒径越小,收缩率越大<sup>[7]</sup>。与浸渍-提拉法相比,由 LPI 法和改进的 LPI 法制备的多孔膜孔直径的收缩率较低,根据填充率与孔直径收缩率的关系,收缩率较大时,填充率较小<sup>[10]</sup>,因此由浸渍-提拉法制备的多孔膜的填充率较低,这也可以由图 3a 多孔膜表面有明显的缺陷证明。

### 3 结论

(1) 由浸渍-提拉法制备的三维有序多孔 SnO<sub>2</sub> 膜,孔直径收缩率在 25% 左右且填充率较低。

(2) 由 LPI 法制备的多孔膜质量相对较高,而且对 LPI 法改进后也可以得到质量较高的三维有序多孔 SnO<sub>2</sub> 膜结构,并且表面无“表皮”覆盖;孔直径的收缩率在 15% ~ 20% 之间且受 PS 微球粒径的影响较大。

#### 参考文献

[1] FERRERE S, ZABAN A, GREGG B A. Dye sensitization of nanocrystalline tin oxide by perylene derivatives[J]. Journal of

Physical Chemistry B, 1997, 101(23): 4490– 4493.

- [2] 吕宝堂, 赵晖, 郑君, 等. 外连式 SnO<sub>2</sub> 导电膜非晶硅太阳能电池[J]. 电源技术, 2002, 26(2): 89– 91.
- [3] 张谢群, 余家国, 赵修建, 等. 二氧化锡薄膜的制备和应用研究进展[J]. 无机材料学报, 2003, 25(4): 203– 206.
- [4] 赵全明, 王广健, 李玲玲, 等. 二氧化锡膜气敏传感器最新研究成果[J]. 传感器世界, 2002, 7: 1– 6.
- [5] 越泽廷, 姚纲照. 气敏膜的喷涂-热处理法研究[J]. 仪表技术与传感器, 1997, 7: 10– 12.
- [6] LEE S W, CHEN H, TSAI P P. Comparison study of SnO<sub>2</sub> thin and thick-film gas sensors[J]. Sensors and Actuators B, 2000, 67(1– 2): 122– 127.
- [7] FU Y anan, JIN Zheng guo, LIU Zhi feng, et al. Preparation of ordered porous SnO<sub>2</sub> films by dip drawing method with PS colloid crystal templates[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 2223– 2228.
- [8] DEKI S, ZLIZU KA S, MIZUHATA M, et al. Fabrication of nano structured materials from aqueous solution by liquid phase deposition[J]. Journal of Electro analytical Chemistry, 2005, 584: 38– 43.
- [9] MIZUHATA M, KIDA Y, DEKI S. Enhancement of photoluminescence from Eu<sup>3+</sup> doped ZrO<sub>2</sub> in SnO<sub>2</sub> inverse opal structure prepared by the liquid phase infiltration method[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2007, 115(11): 724– 728.
- [10] 刘丽霞. 新型胶粒晶体的组装与修饰[D]. 中国石油大学博士学位论文, 2005.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划“973”项目(2004CB217808); 国家自然科学基金项目(50702077)

收稿日期: 2008-06-18; 修订日期: 2008-08-25

作者简介: 胡春田(1982—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为化工新材料, 联系地址: 北京市昌平区府学路 18 号中国石油大学科学馆 602 (102249)。E-mail: tchian3292673@163.com

通讯作者: 陈胜利, 教授, E-mail: slchen@cup.edu.cn

(上接第 231 页)

and their electrochemical behaviour in the chlorine evolution reaction[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 157: 269– 274.

- [14] LIPP L, PLETCHER D. The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(7): 1091– 1099.
- [15] MINORU ITO, YASUSHI MURAKAMI, HAYATO KAJII, et al. Preparation of ultrafine RuO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> binary oxide particles by a sol-gel process[J]. J Electrochem Soc, 1994, 141(5): 1243– 1245.
- [16] MAHESH BHAGWAT, PALLAVI SHAH, VEDA RAMASWAMY. Synthesis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> powder by amorphous citrate route[J]. Materials Letters, 2003, 57: 1604– 1611.

[17] 徐慢, 袁启华, 徐建梅, 等. SnCl<sub>4</sub> 结晶水对 SnO<sub>2</sub> 成膜的光电性质影响[J]. 武汉工业大学学报, 1995, 17(3): 13– 15.

[18] SHAO Y an qun, TANG Dian. Synthesis of nanocrystalline RuO<sub>2</sub>(60%)-SnO<sub>2</sub>(40%) powders by amorphous citrate route[J]. Journal of Wuhan University of Technology materials Science, 2007, 22(4): 626– 629.

[19] 邵艳群, 唐电. 柠檬酸盐凝胶法制备纳米级 SnO<sub>2</sub> 的络合过程及其相结构研究[J]. 金属热处理, 2006, 31(12): 16– 18.

收稿日期: 2008-06-21; 修订日期: 2008-08-23

作者简介: 邵艳群(1972—), 女, 博士, 副研究员, 从事材料学专业方面研究, 联系地址: 福州大学材料研究所(350108)。E-mail: yqshao1989@163.com