

三维有序多孔 SnO₂ 膜的制备及表征

Preparation and Characterization of Three-dimensional Ordered Porous SnO₂ Films

胡春田, 陈胜利, 董 鹏, 王爱军, 胡 煜

(中国石油大学(北京) 重质油国家重点实验室, 北京 102249)

HU Chun-tian, CHEN Sheng-li, DONG Peng, WANG Aijun, HU Yu

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

摘要: 分别采用浸渍-提拉法和液相渗透(LPI)法用 SnO₂ 前驱物填充模板得到 SnO₂/PS 复合膜, 灼烧去除模板后, 成功地制备了三维有序多孔 SnO₂ 膜。PS 胶粒晶体模板是用乳液聚合法合成的单分散 PS 微球通过垂直沉积法在 55℃ 组装而成。实验结果显示, 由改进的 LPI 法制备的三维有序多孔膜质量相对较高, 面积较大并且无“表皮”覆盖。在灼烧去除模板的过程中孔径有一定的收缩。

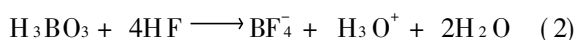
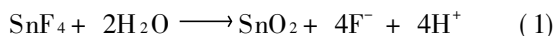
关键词: SnO₂; 三维有序多孔膜; 聚苯乙烯(PS); 胶粒晶体模板

中图分类号: O484 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0232-04

Abstract: Three-dimensional ordered porous SnO₂ films were prepared through first filling SnO₂ into colloidal crystal templates formed by ordered packing of monodisperse polystyrene (PS) microspheres synthesized by emulsion polymerization of styrene, and then calcining the SnO₂/PS composite films to remove the PS spheres. The colloidal crystal templates were prepared by assembling the particles through a vertical deposition technique at 55℃ and the filling process was accomplished by the use of dip-drawing method and liquid phase infiltration (LPI) method. Experiments showed that the quality of three-dimensional ordered porous SnO₂ films prepared by modified LPI method was better than that prepared by dip-drawing method. Shrinkage occurred during the calcination to remove the PS template.

Key words: SnO₂; three-dimensional ordered porous film; polystyrene(PS); colloidal crystal template

近年来, 三维有序多孔 SnO₂ 膜备受人们的关注, 因为它在太阳能电池^[1,2]、电子工业^[3]、玻璃工业^[3]、气敏传感器^[4]等许多领域有着特殊的应用前景。利用胶粒晶体模板制备三维有序多孔 SnO₂ 膜的诸多方法已见报道, 常见的有溅射法、喷涂法^[5]、化学气相沉积法(CVD)^[6]、浸渍-提拉法^[7]和液相渗透法(LPI)^[8,9]等。研究三维有序多孔 SnO₂ 膜的制备方法是十分必要的, 因为从应用的角度考虑, 高质量的多孔薄膜应该具备以下条件: 组装面积大; 孔径分布较窄并且高度有序; 骨架的强度和热稳定性高。浸渍-提拉法和 LPI 法是应用较多的两种方法。浸渍-提拉法以便宜易得的 SnCl₂ · 2H₂O 为原料, 以 Sn(OC₂H₅)₄ 溶液为前驱体, 填充 PS 胶粒晶体模板得到三维有序多孔 SnO₂ 膜; 而 LPI 法是通过金属氟化物的配位体交换水解过程可以得到 SnO₂ 的沉积物, 反应式如下:



H₃BO₃ 的加入消耗了溶液中的 HF, 使(1)式反应向右进行, 从而逐渐析出 SnO₂ 并慢慢填充胶粒晶体模板的孔隙。Deki S. 等人^[9]利用 LPI 法成功制备出三维有序多孔 SnO₂ 膜, 但是在组装的过程中表面覆盖了一层 SnO₂“表皮”, 这限制了多孔 SnO₂ 膜在许多方面的应用。

本工作分别用浸渍-提拉法和 LPI 法成功制备了三维有序多孔 SnO₂ 膜, 对实验结果进行了对比, 并对 LPI 法进行了改进, 利用漂浮捞膜法得到了无“表皮”覆盖的质量较高的三维有序多孔 SnO₂ 膜。

1 实验方法

1.1 材料

1.1.1 实验试剂与仪器

氯化亚锡(SnCl₂ · 2H₂O); 无水乙醇(CH₃CH₂OH); 硼酸(H₃BO₃); 过氧化氢(H₂O₂); 40% 氢氟酸

(HF); 苯乙烯 (St); 碳酸氢钠 (NaHCO_3); 苯乙烯磺酸钠 (NaSS); 过二硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$); 剑桥 S-360 型扫描电子显微镜 (SEM); UV-2100PC 型紫外可见分光光度计。

1.1.2 PS 微球的制备

采用乳液聚合法合成 PS 微球。将苯乙烯倒入分液漏斗中, 分别用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液和去离子水反复冲洗多次, 以除去其中的阻聚物。在 1000 mL 的三口烧瓶中加入 450 mL 去离子水、 0.25 g NaSS 和 0.28 g NaHCO_3 , 水浴加热到 75°C , 转速调至 330 r/min 。然后加入 60 mL 洗涤好的苯乙烯单体。将一定量的引发剂 NaSS 溶于 50 mL 去离子水中, 滴加到反应体系中。12h 后停止反应, 用真空泵把未反应的苯乙烯单体抽滤干净, 得到 260 nm 左右的 PS 微球。可以通过控制乳化剂的加入量来控制粒径的大小。本工作还合成了 220 nm 的 PS 微球。

1.1.3 浸渍前驱体溶液的制备

取一定量的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于无水乙醇中, 磁力搅拌并在 80°C 恒温回流 2h, 然后冷却至室温并陈化 24h, 获得 0.25 mol/L 的稳定、无色透明的 $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ 溶液。

1.1.4 SnO_2 液相沉积 (LPD) 溶液的制备

将 SnF_2 溶于去离子水中, 然后向溶液中滴加 H_2O_2 将其氧化并生成 $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 浅黄色沉淀。将沉淀离心后, 用去离子水反复冲洗并在室温下晾干, 溶于 40% 的 HF 溶液中得到 1.5 mol/L 的 $\text{SnF} + \text{HF}$ 溶液。 H_3BO_3 溶于去离子水中得到 0.5 mol/L 的 H_3BO_3 溶液。将两种溶液按一定比例混合得到 LPD 溶液, 其中 $\text{SnF} + \text{HF}$ 溶液和 H_3BO_3 溶液的最终浓度分别为 0.025 mol/L 和 0.2 mol/L [8,9]。

1.2 垂直沉积法制备 PS 胶粒晶体模板

玻璃基片依次用丙酮、 0.1 mol/L 的 HCl 溶液、去离子水和无水乙醇超声清洗 30min, 置于烘箱中干燥。

将 PS 微球配成 $0.05\% \sim 0.5\%$ (质量分数, 下同) 的悬浮液加入到称量瓶中, 超声分散后将干燥的玻璃基片垂直插入, 在 55°C 下蒸发掉水后得到 PS 胶粒晶体模板。

1.3 浸渍-提拉法制备多孔膜

将垂直沉积法组装的 PS 胶粒晶体模板垂直浸入前驱体溶液中, 静置 3min, 溶液在毛细管力的作用下渗入微球孔隙。以 3 cm/min 的速度垂直向上提拉填充有前驱液的模板, 在 30°C 干燥 1h。重复上面的步骤四次。然后将填充 SnO_2 后的 PS 胶粒晶体放入马弗炉中以 2°C/min 的速率升温至 450°C 以除去模板, 最后将样品冷却至室温, 得到三维有序多孔 SnO_2 膜。

1.4 LPI 法制备多孔膜

将垂直沉积法组装的 PS 胶粒晶体模板垂直浸入 30°C 的 LPD 溶液中, 溶液在毛细管力的作用下渗入微球孔隙, 慢慢析出的 SnO_2 会逐渐充满孔隙。12h 后从 LPD 溶液中取出 PS 胶粒晶体模板, 室温下干燥 2~3h, 得到 PS/ SnO_2 复合结构。在马弗炉中以 2°C/min 的速率升温至 450°C , 然后随炉冷却至室温, 得到三维有序多孔 SnO_2 膜。

2 实验结果与讨论

2.1 PS 胶粒晶体的形貌与光学特性

PS 微球在恒温箱中组装 5 天后, 在玻璃基片上生长出高度约 1.5 cm 的胶粒晶体薄膜。图 1 是垂直沉积法组装的 PS (260 nm) 胶粒晶体的扫描电子显微镜 (SEM) 照片和光学照片。由图 1 可看出, 晶面排列为密排的六方结构, 其平行于玻璃基底; 模板在光照下呈现出鲜艳的色彩, 不同角度所观察的颜色也不尽相同。图 2 给出了 260 nm 的 PS 微球在不同悬浮液浓度下 ($0.05\% \sim 0.5\%$) 所制备的 PS 胶粒晶体的透射谱图, 入射光垂直于基片。由图 2 可看出, 透射谱中带隙的位置在 616.5 nm 。理论上, 胶体晶体光子带隙的中

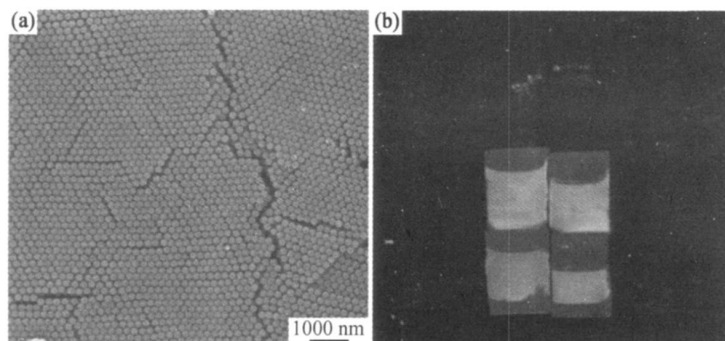


图 1 260nm PS 微球垂直沉积法组装的胶粒晶体模板的 SEM 照片 (a) 和光学照片 (b)

Fig. 1 SEM (a) and photograph (b) of colloidal crystal templates prepared by assembling the 260nm PS particles through a vertical deposition technique

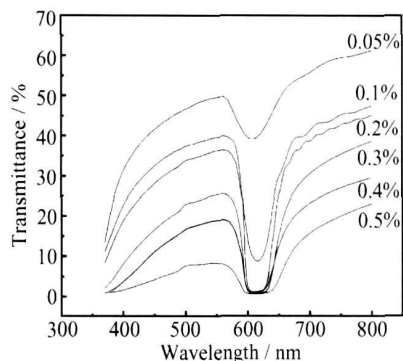


图2 260nm PS不同悬浮液浓度下制备的 PS 胶粒晶体的透射谱图

Fig 2 UV-Vis Transmittance spectra of colloidal crystal templates prepared from 260nm PS suspensions of different solid content

心波长位置应该满足 Bragg 衍射公式:

$$2nd \cos(\theta) = \lambda \quad (3)$$

其中, n 为有效折射率, 对于 PS 构成的最密堆结构的有效折射率, 可由公式:

$$n = (n_{PS}^2 \times 74\% + n_{air}^2 \times 26\%)^{1/2} \quad (4)$$

近似得到; $n_{PS} = 1.59$ 为 PS 的折射率, $n_{air} = 1$ 为空气的折射率, 假设晶体为面心立方结构, 则 (111) 晶面间距 $d_{(111)} = 1.633R$ (R 为 PS 微球的半径); θ 为入射光

矢量与晶面法线之间的夹角, 实际测量时此值为 0。根据公式 (3) 可计算出带隙中心波长 $\lambda = 619.8\text{nm}$, 可见计算值与图 2 实际测量值基本一致, 这不仅说明组装体是有序的, 而且还证明 PS 微球确实呈面心立方 (fcc) 排列, (111) 面平行于基片表面。由于 Bragg 散射作用, 此结构在光照下呈现出角度依赖性的色彩, 这也说明 PS 微球是有序排列的。

2.2 SnO_2 三维有序多孔膜

利用浸渍-提拉法和 LPI 法均可得到三维有序多孔 SnO_2 膜。图 3 是所得到的多孔膜的 SEM 照片。其中图 3a, c 所用的 PS 模板的颗粒粒径为 260nm; 图 3b, d 用的 PS 模板的颗粒粒径为 220nm。图 3a 为浸渍-提拉法浸渍四次制备的三维有序多孔 SnO_2 膜的 SEM 照片, 由图中可看出, 虽然多孔膜表面无“表皮”覆盖, 但填充连续性较差, 多孔膜零星地散布在玻璃基片上。与所用的 PS 微球粒径相比, 孔直径收缩了 25% 左右。图 3b 是由 LPI 法制备的三维有序多孔 SnO_2 膜的 SEM 照片, 可以看出, 用 LPI 法可以得到比较规整的多孔膜结构, 面积也较大, 但是表面覆盖了一层 SnO_2 “表皮”。这是因为模板固定在玻璃基片上, LPD 溶液中析出的 SnO_2 在填充 PS 微球孔隙的同时, 也在表面沉积了一层 SnO_2 薄膜, 薄膜的厚度与 LPD

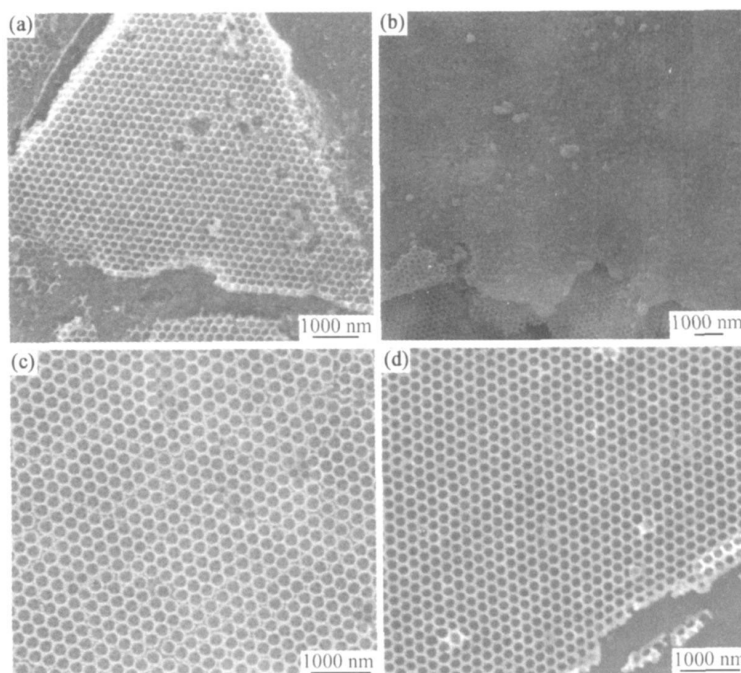


图3 三维有序多孔 SnO_2 膜 SEM 照片 (a) 由浸渍-提拉法制备; (b) 由 LPI 法制备; (c), (d) 由改进的 LPI 法制备 ((a) 和 (c) 所用的 PS 模板的颗粒粒径为 260nm, (b) 和 (d) 用的 PS 模板的颗粒粒径为 220nm))

Fig 3 SEM of the three-dimensional ordered porous SnO_2 films

(a) prepared by dip-drawing method; (b) prepared by LPI method; (c) and (d) prepared by modified LPI method ((a) and (c) the templates were assembled by 260nm PS particles; (c) and (d) the templates were assembled by 220nm PS particles))

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 SnO₂“表皮”覆盖的三维有序多孔 SnO₂ 膜。图 3c, d 是由改进的 LPI 法制备的三维有序多孔 SnO₂ 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^[7]。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^[10],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 SnO₂ 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 SnO₂ 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 SnO₂ 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 SnO₂ thin- and thick-film gas sensors[J]. Sensors and Actuators B, 2000, 67 (1– 2): 122– 127.
- [7] FU Ya-nan, JIN Zheng-guo, LIU Zhi-feng, et al. Preparation of ordered porous SnO₂ 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 Eu³⁺ doped ZrO₂ in SnO₂ 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 RuO₂-SnO₂ 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 SnO₂ powder by amorphous citrate route[J]. Materials Letters, 2003, 57: 1604– 1611.

[17] 徐慢,袁启华,徐建梅,等. SnCl₄ 结晶水对 SnO₂ 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 Yan-qun, TANG Dian. Synthesis of nanocrystalline RuO₂(60%)-SnO₂(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 SnO₂ 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