

电泳沉积法制备高度有序的 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米线阵列

李建军^① 张兴堂^① 陈艳辉^① 李蕴才^① 黄亚彬^① 杜祖亮^{①*} 李铁津^{①②}

(① 河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001; ② 吉林大学光化学实验室, 长春 130021. * 联系人, E-mail: zld@henu.edu.cn)

摘要 通过电泳沉积的方法在AAO模板微孔中制备出了高度有序的 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米线阵列, 并用SEM, TEM, EDX, XRD及XPS对其形貌和化学组成进行了表征. 结果显示所得 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米线的直径约为 180 nm, 长度达几十微米, 由高度结晶的六方结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和四方结构的 SnO_2 构成.

关键词 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米线 电泳沉积 AAO模板

纳米材料独特的结构使其具有许多与体相材料不同的特性和功能, 从而成为材料研究的热点. 一维纳米材料由于在光信息储存、电子传感、发光显示及单电子传输等方面具有潜在应用前景而备受关注^[1~4]. 人们在一维纳米材料的制备方面做出了巨大努力, 并取得了丰富成果^[5,6]. 制备一维纳米材料的方法很多, 其中包括电化学方法、CVD法、VLS法、VS法、L-L-S法、Sol-Gel法、模板法、液相等^[7,8]. Sol-Gel法与模板法相结合的方法是一种常见的方法, 它利用胶粒与模板微孔壁所带电荷不同的特点, 把胶粒吸附在模板的孔壁上并凝胶, 从而制备出各种纳米管和纳米线^[9~11]. 近期, 有小组开始尝试用电泳沉积与Sol-Gel法、模板法相结合的方法制备一维纳米材料^[12,13]. 采用这种方法, 可以利用外电场的作用使胶体颗粒非常紧密的聚集在模板的微孔中, 从而能够制备高填充率的纳米线阵列.

半导体复合材料长期以来一直是纳米材料研究的热点, 由于纳米材料的复合形成异质结构, 因而在光学、光催化、传感等方面表现出新奇的性能^[14~17]. SnO_2 和 Fe_2O_3 是两种重要的无机半导体材料, 分别在锂离子电池电极、气敏检测和化学催化、磁存储方面具有重要应用前景^[18~20]. SnO_2 和 Fe_2O_3 的复合纳米材料, 因为具有稳定、优异的气敏性质及可用作高性能锂离子电池电极等特性^[21~23], 且造价低廉, 而引起了广泛的兴趣. 虽然已有许多小组制备并研究了 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合薄膜和纳米粉末^[21,22], 但 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米线的制备却未见报道. 这里, 我们通过电泳沉积的方法在AAO模板中制备出了形貌均一、高度有序的 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米线阵列, 并采用SEM、TEM、EDX、XRD及XPS对其形貌和化学组成进行了

表征.

1 实验部分

(i) 试剂与仪器. 采用日本电子的JSM-5600LV型扫描电子显微镜(SEM)观察 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米线阵列的形貌; 采用日本电子的JEM-100CX-II和JEM-2010型透射电子显微镜(TEM)观察 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米线的单根形貌; 采用英国OXFORD公司的6647型X-射线能谱仪(EDX)和英国KRATOS AXIS ULTR型多功能电子能谱仪(XPS)表征 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米线的成分及价态, 单色Al靶(1486.6 eV), 用C1s(284.8 eV)作定标; 采用荷兰Philips公司的X' Pert Pro MPD型X-射线衍射仪(XRD)表征 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米线的晶体结构, 辐射源为CuK α 1, $\lambda = 0.154060$ nm. 实验使用英国Whatman公司生产的AAO模板, 模板孔径约 200 nm. 实验中所用的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、甲醛、盐酸及无水乙醇均为分析纯, 实验用水为三次蒸馏水.

(ii) 胶体的制备. 按照参考文献[24]中制备 Fe^{3+} 胶体的方法, 将 2.7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 40 mL 的无水乙醇中, 并滴加 5 mL 甲醛溶液. 电磁搅拌 2 h 后, 静置 5 h, 形成稳定均匀的棕红色溶胶, pH 值为 2~3. 参照参考文献[19]^[19]制备 Sn^{2+} 溶胶. 将 0.40 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 40 mL 无水乙醇中, 滴加 3 mL 的浓 HCl, 电磁搅拌后, 水浴加热回流 2 h, 最后在室温下老化 24 h 形成淡黄色溶胶. 将上述两种胶体混合并充分搅拌, 静置 5 h, 形成稳定棕黄色溶胶.

(iii) 纳米线阵列的制备. 采用两电极系统进行电泳沉积, 铂丝电极作阳极, 一面镀有金膜的 AAO 模板作阴极, 直流电压 5 V, 沉积时间为 2 h. 然后在马福炉中 630°C 下煅烧 6 h. 用 1 mol/L 的 NaOH 溶液溶

去部分 AAO 模板后做 SEM, XRD 和 XPS 分析, 全部溶去模板后做 TEM 及 EDX 表征.

2 结果与讨论

(i) 扫描电子显微镜(SEM)分析. 图 1 是溶去部分模板后 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米线阵列的SEM图像, 其中, 图 1(a)是纳米线阵列的俯视图, 图 1(b)是其侧视图, 放大倍数分别为 4300 倍和 8000 倍. 由于溶去模板的时间较长, 纳米线失去模板的支撑, 顶部略微有些聚集. 可以清楚看到 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米线表面光滑整齐, 形貌均一, 呈高度有序分布.

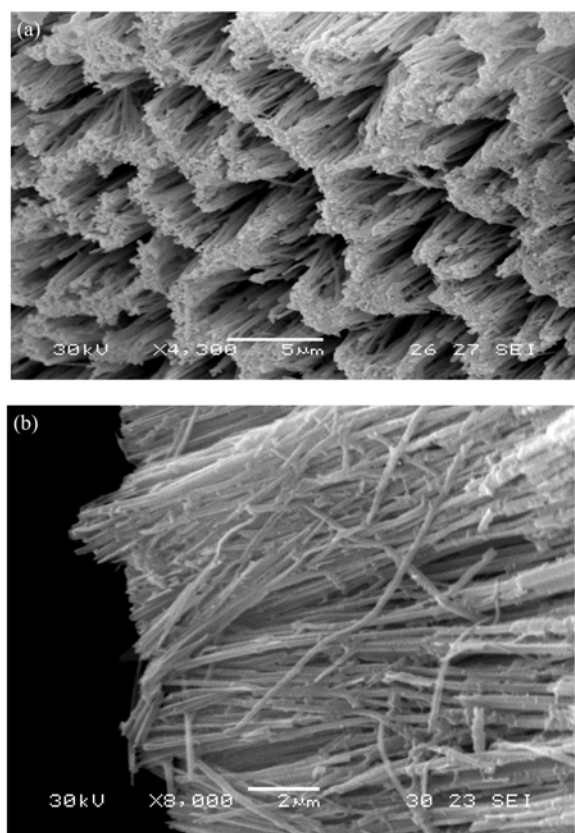


图 1 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米线的SEM图像

(a) 俯视图; (b) 侧面图

(ii) 透射电子显微镜(TEM)分析. 图 2 是溶去模板后的 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米线的TEM图和相应的能谱, 图 2(a)和(b)的放大倍数分别是 1500 倍和 20000 倍. 从图中可以看到所得的纳米线较直, 两端超出视野的范围, 约有几十微米长, 与AAO模板的厚度相对应; 直径在 180 nm左右, 比AAO模板的孔径略小^[25], 这是由于胶体在退火氧化过程中的收缩作用造

成的. 纳米线的外壁较光滑, 但在大倍数下观察可以发现纳米线是由一些粒径很小的纳米颗粒组成. 图 2(c)为单根纳米线的EDX谱图. 可以确定纳米线中只含有Sn, Fe, O等元素, Cu峰的出现是由于做TEM时使用铜网所致. 由于溶去模板过程中使用的

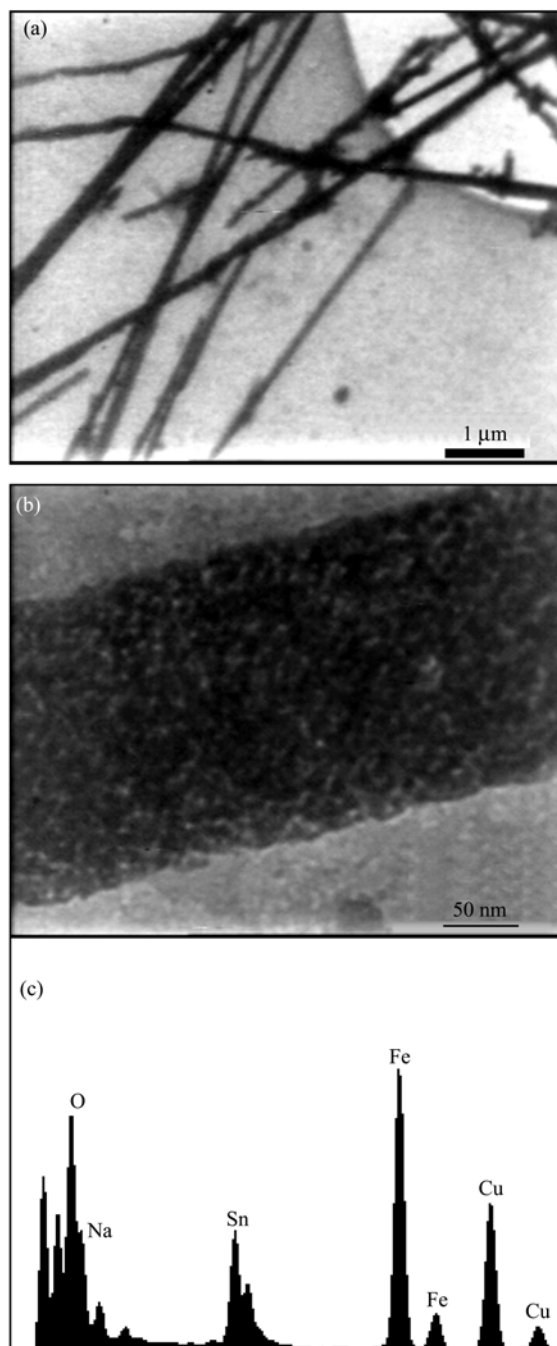


图 2 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米线的TEM图像

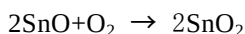
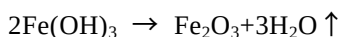
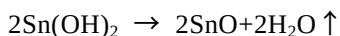
(a) $\times 1500$; (b) $\times 10000$; (c) EDX 谱

NaOH 溶液有部分残留在样品上, 所以谱图中出现了一个很低的 Na 峰.

(iii) X光电子能谱(XPS)的表征. 图 3 对应于图 1 中纳米线阵列中各种元素的XPS谱. 其中(a)图是Sn 3d的光电子能谱, 它的两个峰分别在 486.8 eV 和 495.2 eV, 与标准谱相对照, 分别对应SnO₂中Sn的 3d_{5/2}和 3d_{3/2}峰. 这两个峰劈裂得很好而没有肩峰, 说明所有的Sn都是+4 价的氧化态. (b)图中Fe 2p的结合能分别为 710.9 eV 和 724.6 eV, 对应 α -Fe₂O₃中Fe 2p的 2p_{3/2}和 2p_{1/2}峰. (c)图中O 1s的结合能为 530.0 eV, 对应于金属氧化物中的氧. 这些结果表明所得纳米线是由Fe₂O₃和SnO₂复合而成.

(iv) X射线衍射(XRD)分析. 图 4 是样品在空气中 630℃下煅烧 6 小时后的XRD谱. 方框中的峰位和不带方框的峰位分别对应Fe₂O₃和SnO₂各晶面的衍射峰. 由于样品厚度较小, 谱图中 2 θ 为 15~35°之间出现了玻璃基底的峰包. 从图中可以看到, Fe₂O₃的各个峰位都与六方结构 α -Fe₂O₃的标准峰对应的很好(JCPDF编号为: 24-0072), SnO₂的三个峰分别对应四方SnO₂的(110)、(200)和(301)晶面的衍射峰(JCPDF编号为: 46-1088), 说明制得的纳米线是由结晶度很高的六方相的 α -Fe₂O₃和四方相的SnO₂构成. 展宽的衍射峰表明SnO₂/Fe₂O₃复合纳米线的是由极小的纳米颗粒构成^[26], 根据Sherrer公式 $L = 0.89 \lambda / \beta \cos \theta$ 可以估算出它们的平均粒径约为十几纳米与TEM观察结果相符.

反应机理可解释如下: FeCl₃·6H₂O溶于无水乙醇, 加稳定剂, 充分搅拌后, 形成稳定的Fe(OH)₃溶胶. SnCl₂·2H₂O的乙醇溶液也在水浴加热回流后形成了Sn(OH)₂溶胶. 两种胶体中的溶胶颗粒是典型的双电层结构, 滑移层以内部分带有正电荷^[12,27]. 因此在外电场的作用下, 胶粒带着一部分附着的溶液向阴极移动, 聚集在AAO模板的微孔中, 并凝胶. 把制得的样品在马福炉中 630℃下煅烧 6 h, 凝胶中的Sn(OH)₂和Fe(OH)₃发生脱水反应和氧化反应, 生成SnO₂和Fe₂O₃. 反应方程式为:



这样AAO模板微孔中的凝胶转化成了SnO₂/Fe₂O₃ 复合纳米线. 较高的退火温度使得所制纳米线中SnO₂和Fe₂O₃为结晶程度很高的四方结构的SnO₂和

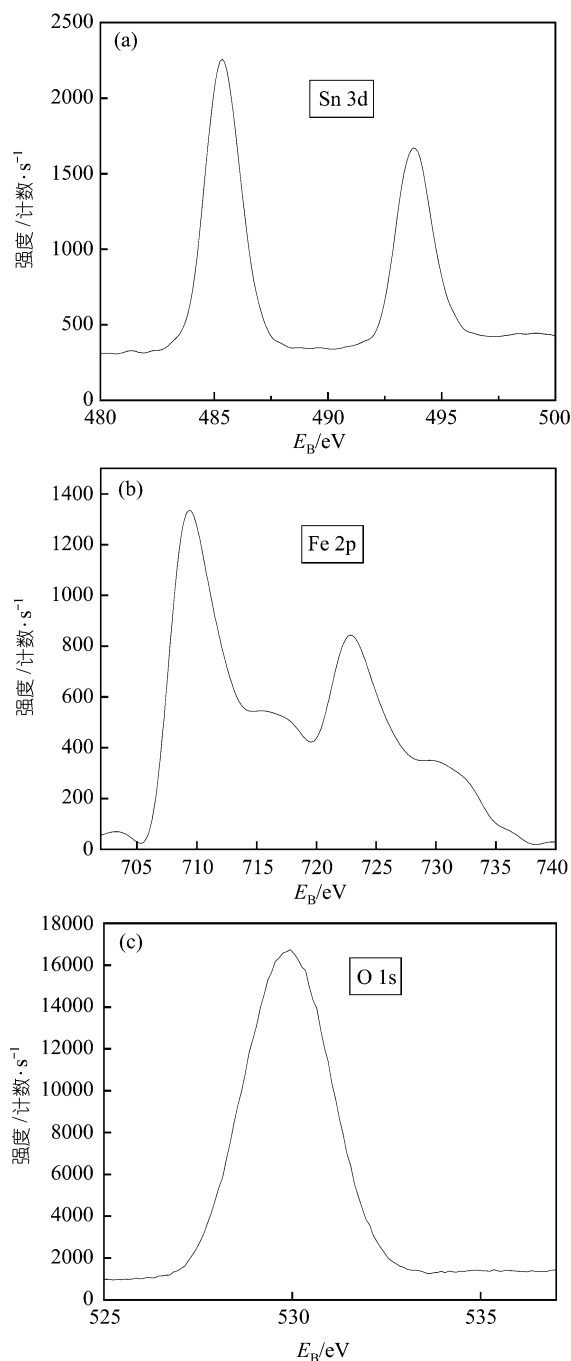


图 3 AAO模板中SnO₂/Fe₂O₃纳米线阵列的XPS谱
(a) Sn 3d; (b) Fe 2p; (c) O 1s

六方结构的 α -Fe₂O₃. 退火过程中的收缩作用使得所得纳米线的直径比模板的微孔的孔径略小^[28], 与TEM的观察结果相符合.

3 结论

我们通过电泳沉积的方法在 AAO 模板的微孔中

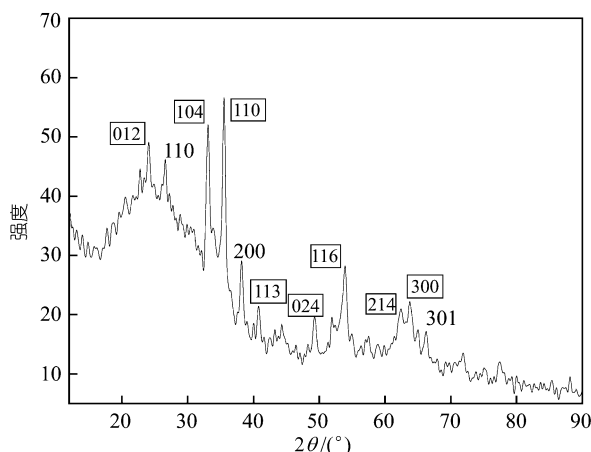


图4 AAO模板中的 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米线阵列的XRD谱
方框中的峰位对应 Fe_2O_3 的晶面, 不带方框的峰位指示 SnO_2 的晶面

制备了高度有序的 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米线阵列。表征结果显示所得复合纳米线是由结晶程度很高的四方结构的 SnO_2 和六方结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 构成。由于在退火氧化过程中凝胶发生收缩, 所得 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米线的直径比模板的孔径略小, 约为180 nm。与薄膜和纳米粉末相比, 纳米线一般具有更好的电子定向传输特性。因而这种已很好阵列化的 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米线, 更便于器件化, 且将具有更高的灵敏度, 可望在气敏特性检测等方面有更好的应用。

致谢 本工作为国家重大基础研究“973”计划前期专项(批准号: 2002CCC02700)和国家自然科学基金(批准号: 20371015, 90306010)资助项目。

参 考 文 献

- Misewich J A, Martel R, Avouris P, et al. Electrically induced optical emission from a carbon nanotube FET. *Science*, 2003, 300: 783~786[DOI]
- Bezryadin A, Lau C N, Tinkham M. Quantum suppression of superconductivity in ultrathin nanowires. *Nature*, 2000, 404: 971~974[DOI]
- Collins P G, Arnold M S, Avouris P. Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown. *Science*, 2001, 292: 706~709[DOI]
- Collins P G, Bradley K, Ishigami M, et al. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science*, 2000, 287: 1801~1804[DOI]
- Patzke G R, Krumeich F, Nesper R. Oxidic nanotubes and nanorods— anisotropic modules for a future nanotechnology. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 2446 ~ 2461[DOI]
- Murphy C J, Jana. N R. Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires. *Adv Mater*, 2002, 14: 80~82[DOI]
- Dai L, Patil A, Gong X. Aligned nanotubes. *Chem Phys Chem*, 2003, 4: 1150 ~1169
- Xia Y, Yang P, Sun Y, et al. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications. *Adv Mater*, 2003, 15: 353~398[DOI]
- Brinda B. Lakshmi, Peter K, et al. Sol-Gel template synthesis of semiconductor nanostructures. *Chem Mater*, 1997, 9: 857~862[DOI]
- Lei Y, Zhang L D, Meng G W, et al. Preparation and photoluminescence of highly ordered TiO_2 nanowire arrays. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 1125~1127[DOI]
- Zhou Y K, Huang J, Li H L. Synthesis of highly ordered LiMnO_2 nanowire arrays (by AAO template) and their structural properties. *Appl Phys A*, 2003, 76: 53~57[DOI]
- Limmer S J, Cao G. Sol-Gel electrophoretic deposition for the growth of oxide nanorod. *Adv Mater*, 2003, 15: 427~431[DOI]
- Limmer S J, Cao G. Electrophoretic growth of lead zirconate titanate nanorods. *Adv Mater*, 2001, 13: 1269~1272[DOI]
- Gratzel M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 2001, 414: 338~344[DOI]
- Subramanian V, Wolf E, Kamat P V. Semiconductor-Metal composite nanostructures. To what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO_2 films? *J Phys Chem B*, 2001, 105: 11439~11446[DOI]
- Wu J J, Wong T C, Yu C C. Growth and characterization of well-aligned nc-Si/ SiO_2 composite nanowires. *Adv Mater*, 2002, 14: 1643~1646[DOI]
- Tan O K, Cao W, Zhu W, et al. Ethanol sensors based on nano-sized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with SnO_2 , ZrO_2 , TiO_2 solid solutions. *Sensors and Actuators B*, 2003, 93: 396~401[DOI]
- Kolmakov A, Zhang Y, Cheng G, et al. Detection of CO and O_2 using tin oxide nanowire sensors. *Adv Mater*, 2003, 15: 997~1000[DOI]
- Li M, Martin C R, Scrosati B. Nanomaterial-based Li-ion battery electrodes. *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98: 240~243 [DOI]
- Vayssieres L, Beermann N, Lindquist S E, et al. Controlled aqueous chemical growth of oriented three-dimensional crystalline nanorod arrays: application to iron (III) oxides. *Chem Mater*, 2001, 13: 233~235[DOI]
- Jiao Z, Wang SY, Bian LF, et al. Materials Stability of $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ multilayer thin film gas sensor. *Research Bulletin*, 2000, 35(5): 741~745[DOI]
- Reddy C V G, Cao W, Tan O K, et al. Preparation of $\text{Fe}_2\text{O}_3(0.9)\text{-SnO}_2(0.1)$ by hydrazine method: application as an alcohol sensor. *Sensors and Actuators B*, 2002, 81: 170~175[DOI]
- Matsumura T, Sonoyama N, Kanno A, et al. Lithiation mechanism of new electrode material for lithium ion cells—the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ binary system. *Solid State Ionics*, 2003, 158: 253~260[DOI]
- 梁振斌, 郑顺璇, 郭斯淦. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{: SnO}_2$ 薄膜的气敏透射光学特性. *激光杂志*, 1997, 18 (3): 23~27
- Xiao Z L, Han Catherine Y, et al. Fabrication of alumina nanotubes and nanowires by etching porous alumina membranes. *Nano Lett*, 2002, 2: 1293~1297[DOI]
- 丛秋滋. 多晶二维 X 射线衍射. 北京: 科学出版社, 1997. 220~232
- 小久见善八. 电化学. 北京: 科学出版社, 2002. 39~41
- Limmer S J, Chou T P, Cao G Z. A study on the growth of TiO_2 nanorods using sol electrophoresis. *Journal of Material Science*, 2004, 39: 895~901[DOI]

(2004-12-15 收稿, 2005-01-20 收修改稿)