

喷雾燃烧原位催化制备 SnO₂ 纳米线及其生长机理

孔令艳^{a,b}, 胡彦杰^{a,b}, 侯晓宇^{a,b}, 张玲^{a,b}, 李春忠^{a,b}

(华东理工大学 a. 材料科学与工程学院; b. 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要:采用喷雾燃烧的方法,以 H₂AuCl₄ 在高温火焰中原位分解生成的 Au 纳米颗粒为催化剂,以 SnCl₄·5H₂O 为锡源,简单、快速地制备高度结晶的 SnO₂ 纳米线;利用 X 射线衍射、透射电镜和选区电子衍射等对制备的纳米线进行表征;研究 SnO₂ 纳米线的晶格间距和晶体的生长方向,提出高温火焰快速反应过程中 Au 纳米颗粒催化 SnO₂ 纳米线的生长机理。结果表明,制备的 SnO₂ 纳米线为正方晶系的金红石型氧化锡单晶结构,直径为 15~25 nm,长度在几百纳米到几微米之间。

关键词:喷雾燃烧;纳米线;纳米颗粒

中图分类号:TQ174, TB383 文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2013)04-0001-04

Preparation of SnO₂ Nanowire by Flame Spray Pyrolysis and Its Growth Mechanism

KONG Lingyan^{a,b}, HU Yanjie^{a,b}, HOU Xiaoyu^{a,b},
ZHANG Ling^{a,b}, LI Chunzhong^{a,b}

(a. School of Materials Science and Engineering; b. Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Highly crystallized SnO₂ nanowires were prepared by flame spray pyrolysis approach, using SnCl₄·5H₂O as tin source and chloroauric acid to catalyze the growth of SnO₂ nanowires. The as-obtained SnO₂ nanowires were characterized by XRD, TEM and SAED. The lattice distance and growth direction of SnO₂ nanowires were studied and the nucleation growth mechanism of SnO₂ nanowires was proposed. The results show that the tetragonal rutile SnO₂ nanowires possess a diameter from 15 to 20 nm and a length of hundreds to thousands nanometers.

Key words: flame spray pyrolysis; nanowire; nanoparticle

一维纳米材料是当前纳米材料科学领域的前沿和热点。半导体氧化物一维纳米结构具有优异的物理

和化学性质,在激光器件、纳米电子学、纳米光子学以及未来新一代集成电路设计中具有广阔的应用前景^[1-2]。SnO₂ 是一种宽带(3.6 eV)n 型半导体材料,已广泛应用于透明导电玻璃、太阳能电池、平板显示器、高温电子器件和气敏传感器等领域。由于一维结构的 SnO₂ 具有优异的光学、电学和气敏特性,在光电子器件、紫外(UV)激光系统、气敏传感器等众多领域中引起广泛关注^[3]。

目前实验室制备 SnO₂ 纳米线的主要方法有水热法^[4]、模板法、溶胶-凝胶法、化学气相沉积法^[5]、纳米颗粒固相转化法^[6-7]等,其中化学气相沉积法较为常见。以上方法能够制备出形貌规整的高质量 SnO₂ 纳米线,但是制备过程复杂,时间周期长,在很大程度上限制了 SnO₂ 纳米线的应用。与传统方法相比较,喷雾燃烧法制备 SnO₂ 纳米线具有方法简单、过程连续、成本低、周期短、产量高、纯度高优点,适合大规模连续化生产。本文中采用喷雾燃烧的方法,以 H₂AuCl₄ 在高温火焰中原位分解生成的 Au 纳米颗粒为催化剂,以 SnCl₄·5H₂O 为锡源,简单、快速地制备高度结晶的 SnO₂ 纳米线,并提出喷雾火焰中 Au 纳米颗粒催化 SnO₂ 纳米线的生长机理。

1 试验

1.1 试验材料与试剂

SnCl₄·5H₂O、HAuCl₄ 和无水乙醇均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司);H₂ 和 O₂ 为工业纯气体(H₂、O₂ 的质量分数均不小于 98%,上海东辉气体有限公司);空气为自备空气压缩机过滤干燥的压缩空气。

1.2 试验装置

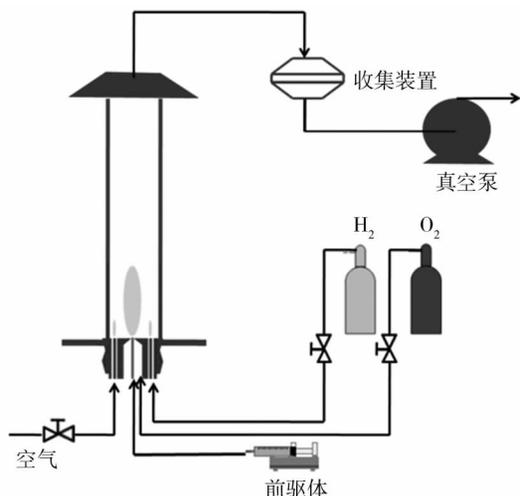
试验装置为自行设计加工的喷雾燃烧装置^[8],如图 1 所示。整个装置大致可分为进料系统(前驱体进料器、气体管路)、燃烧系统(烧嘴、不锈钢反应室)和收集系统 3 个组成部分。前驱体溶液由进料器通入烧嘴的中心管,在扩散 O₂ 的剪切作用下呈雾状进入燃烧反应室,雾状的前驱体随即在 H₂ 和空气组成的辅助火焰中进行喷雾热解反应,生成粒径为纳米级的产

收稿日期:2013-01-04,修回日期:2013-01-31。

基金项目:国家自然科学基金项目,编号:21136006、21106038、21206043、21236003;教育部新世纪优秀人才计划项目,编号:NCET-11-0641;上海市曙光计划项目,编号:10SG31;高等学校博士学科点专项科研项目,编号:20110074110010。

第一作者简介:孔令艳(1989—),女,硕士研究生,研究方向为锡基纳米材料。E-mail:collianlove@126.com。

通信作者简介:李春忠(1967—),男,博士,教授,研究方向为新型纳米材料合成与结构调控。E-mail:czli@ecust.edu.cn。

图 1 制备 SnO₂ 纳米线的喷雾燃烧装置Fig. 1 Flame spray pyrolysis setup for preparing SnO₂ nanowires

物。在真空泵的辅助下,产物用玻璃纤维滤纸进行收集。通过改变前驱体的成分、燃烧气体的流量或者在火焰上方增加冷却气体可以改变燃烧产物的组成及形貌。

1.3 测试方法

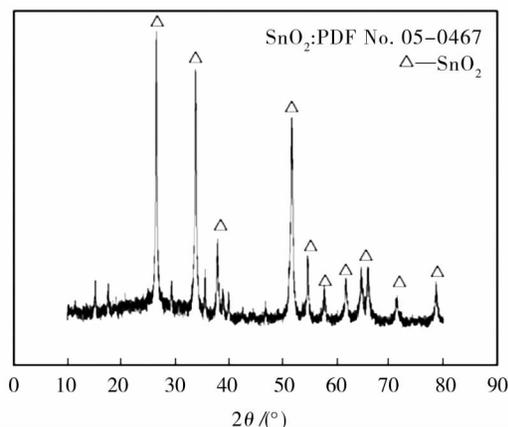
将 SnCl₄·5H₂O 和一定量的 HAuCl₄ 超声溶于无水乙醇 (SnCl₄·5H₂O 的浓度为 0.2 mol/L, Sn 原子与 Au 原子的物质的量比为 100:1), 制得前驱体溶液。利用进料器将前驱体溶液通入中心管, 进料速率为 4 mL/min, 在 O₂ 的雾化扩散下进入火焰反应区, 并迅速在 H₂-空气火焰的辅助下进行喷雾式燃烧, 辅助 H₂ 和辅助空气的体积流量分别为 0.1、2.0 m³/h。辅助扩散火焰和前驱体溶液的燃烧提供热能, 使前驱体在内径为 6 cm, 长为 100 cm 的不锈钢反应室中进行热分解反应, 生成 SnO₂ 纳米线, 最后在真空泵的辅助下, 用玻璃纤维滤纸过滤并收集产物。

采用 H-800 型透射电镜 (TEM) 和 JEM2010 型透射电镜 (日本 JEOL 公司) 对样品进行 TEM 和选区电子衍射 (SAED) 表征, 操作电压为 200 kV。采用 D/max 2550VB/PC 型 X 射线衍射仪 (XRD, 日本 Rigaku 公司) 对粉末的物相组成进行分析, 弯晶石墨单色 Cu 靶, K α 射线, $\lambda=0.15418$ nm, 工作电压为 40 kV, 电流为 100 mA, 扫描速率为 10 (°)/min。

2 结果与讨论

2.1 形貌及物相分析

对制备的 SnO₂ 纳米线进行 X 射线衍射分析, 经标定分析后的结果如图 2 所示。根据衍射峰的位置查找 JCPDS 卡片, 确定每个衍射峰的位置都与 No. 05-0467 卡片一致, 表明样品是由单一正方晶系结构的 SnO₂ 构成。同时衍射峰的形状窄而尖锐, 表明所制备的 SnO₂ 纳米线样品呈现良好的结晶性。喷雾燃烧法

图 2 喷雾燃烧法制备 SnO₂ 纳米线的 X 射线衍射谱图Fig. 2 XRD pattern of SnO₂ nanowires prepared by flame spray pyrolysis

制备的样品产物的形貌如图 3(a) 所示。可以看出, 制备的 SnO₂ 纳米线呈团簇状生长, 尺寸均匀, 长径比大, 直径为 15~25 nm, 长度在几百纳米到几微米之间, 并且在纳米线的末端有 HAuCl₄ 原位分解生成的 Au 纳米颗粒 (见图 3(a) 内图)。图 3(b) 为所制备的 SnO₂ 纳米线的高分辨透射电镜 (HRTEM) 图像。可以看出, 其正方晶系的金红石型氧化锡单晶结构, 为了更明显地看出晶格的方向及条纹宽度, 选取图中的黑框内区域, 将其放大, 标注出晶格方向, 并量得各方向的晶格间距, 结果如图 3(c) 所示。通过与标准卡片的对比, 0.23 nm 的晶格间距对应 SnO₂ 的 (101) 面, 0.26 nm 的晶格间距对应 SnO₂ 的 (200) 面, 因此该 SnO₂ 纳米线晶体沿着 [101] 和 [200] 2 个方向生长。图 3(d) 中的 SAED 结果与 SnO₂ 纳米线的单晶结构和 2 个生长方向相符合。

2.2 Au 催化 SnO₂ 纳米线生长的机理

关于一维纳米材料的形成机理, 基本可以分为气-固生长机理 (VS)^[9]、溶液-液相-固相生长机理 (SLS)、气-液-固生长机理 (VLS)。VLS 机理主要是在催化剂的作用下进行, 且特点是反应完成后一维结构的末端有催化剂析出。本文中所制备的 SnO₂ 纳米线的末端有 Au 纳米颗粒析出, 因此, SnO₂ 纳米线生长遵循 VLS 机理。就喷雾燃烧法而言, 本文中借鉴气相沉积法中的 VLS 机理^[10-11], 结合产物的 HRTEM 电镜图像和选区电子衍射谱图, 提出喷雾火焰中 Au 催化 SnO₂ 纳米线的形成机理。

SnO₂ 的熔点为 1 630 °C, 沸点为 1 800 °C, 通过铂铑热电偶测得火焰中心区温度高达 1 900 °C, 高于 SnO₂ 的沸点。喷雾火焰中 Au 催化 SnO₂ 纳米线的形成大致分为 3 个阶段, 图 4 为其形成过程示意图。第 1 阶段, 喷雾状的前驱体进入火焰区后迅速气化, 在 H₂-空气扩散火焰的辅助下, 前驱体溶液燃烧热解, 锡盐蒸气在气相中水解生成气态 SnO₂, HAuCl₄ 在高温火

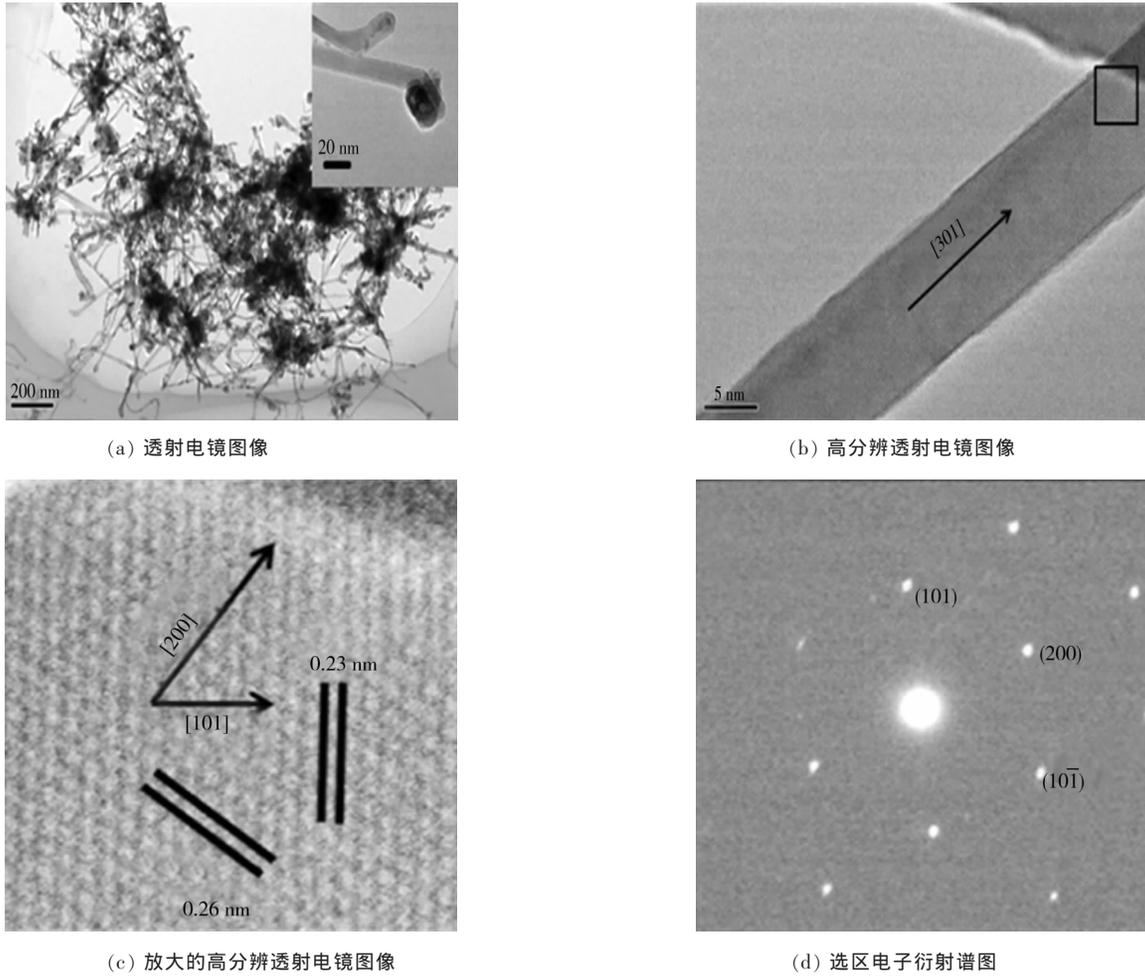


图 3 SnO₂ 纳米线的透射电镜图像、高分辨透射电镜图像及选区电子衍射花样

Fig. 3 TEM image, HRTEM images and SAED pattern of SnO₂ nanowires

焰中经热分解形成 Au 单质的小液滴(见图 4(a)), SnO₂ 蒸气与 Au 单质经过碰撞结合(见图 4(b));第 2 阶段,随着火焰温度的降低,SnO₂ 蒸气逐渐形成小液滴,Au 单质在 SnO₂ 液滴的表面析出生成 SnO₂-Au 粒子,这些粒子是 SnO₂ 纳米线生长的晶核(见图 4(c));第 3 阶段,由于 SnO₂-Au 粒子有较高的黏附系数,新成核的 SnO₂ 开始附着于 SnO₂-Au 粒子,并在 SnO₂ 与 Au 的界面处沿着 Au 颗粒的方向(见图 4(d))生长,最终形成高度结晶的 SnO₂ 纳米线结构,生长完毕,Au

在纳米线末端析出。

3 结论

采用喷雾燃烧的方法,以 H₂SnCl₄ 在高温火焰中原位分解生成的 Au 纳米颗粒为催化剂,以 SnCl₄·5H₂O 为锡源,简单、快速地制备了高度结晶的 SnO₂ 纳米线。

1)制备的 SnO₂ 纳米线为正方晶系的金红石型氧化锡单晶结构,直径为 15~25 nm,长度在几百纳米到几微米之间。

2)通过高分辨透射电镜和选区电子衍射表征确定该纳米线为高度结晶的单晶结构,并分析出晶格沿着[101]和[200] 2 个方向生长。

3)提出了喷雾火焰中 Au 催化 SnO₂ 纳米线的生长机理,Au 单质与火焰中最初形成的 SnO₂ 蒸气形成 SnO₂-Au 粒子,作为 SnO₂ 纳米线生长的晶核。

致谢:感谢中央高校基本科研业务费专项资金项目对本研究的大力支持!

参考文献 (References):

[1] XIA Y N, YANG P, D SUN Y G, et al. One-dimensional nanostructures:

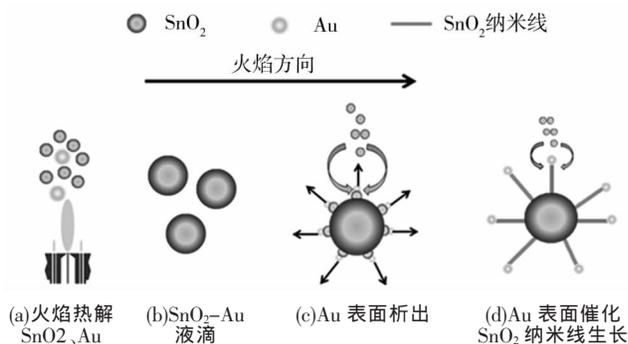


图 4 喷雾燃烧法制备 SnO₂ 纳米线的生长示意图

Fig. 4 Growth mechanism of SnO₂ nanowires prepared by flame spray pyrolysis

- synthesis, characterization, and applications[J]. *Adv Mater*, 2003, 15: 353-385.
- [2] WOO H S, HWANG I S, NA C W, et al. Simple fabrication of transparent flexible devices using SnO₂ nanowires and their optoelectronic properties[J]. *Materials Letters*, 2012, 68: 60-63.
- [3] FANG Xiaosheng, YAN Jian, HU Linfeng, et al. Thin SnO₂ nanowires with uniform diameter as excellent field emitters: a stability of more than 2400 minutes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22: 1613-1622.
- [4] CHENG B, RUSSELL J M, SHI W S, et al. Large-scale, solution-phase growth of single-crystalline SnO₂ nanorods[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126 (19): 5972-5973.
- [5] LIN Y H, HSUEH Y C, LEE P S, et al. Fabrication of tin dioxide nanowires with ultrahigh gas sensitivity by atomic layer deposition of platinum[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 10552-10558.
- [6] 王积森, 孙金全, 鲍英, 等. 一种制备 SnO₂ 纳米棒的新工艺——纳米颗粒固相转化法[J]. *中国粉体技术*, 2003, 9 (5): 10-13.
- [7] LIU Jie, GU Feng, HU Yanjie, et al. Flame synthesis of tin oxide nanorods: a continuous and scalable approach[J]. *J Phys Chem: C*, 2010, 114: 5867-5870.
- [8] TIAN B Z, LI C Z, GU F, et al. Flame sprayed V-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Chem Eng J*, 2009, 151 (1/2/3): 220-227.
- [9] 吴志文, 胡彦杰, 李春忠. 喷雾燃烧制备 SnO₂ 纳米棒及其气敏性能[J]. *过程工程学报*, 2012, 12 (2): 330-334.
- [10] YIN Wenyan, WEI Bingqing, HU Changwen. In situ growth of SnO₂ nanowires on the surface of Au-coated Sn grains using water-assisted chemical vapor deposition[J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, 471: 1-16.
- [11] KUANG Qin, LAO Changshi, WANG Zhonglin, et al. High-sensitivity humidity sensor based on a single SnO₂ nanowire[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129 (19): 6070-6071.

关于中国建筑材料联合会制修订协会标准的公告

标准作为国民经济和社会发展中衡量事物的标尺,以技术为支撑,形成人们共同承认并必须共同遵守的法规依据。标准是促进产业技术提升、结构调整、淘汰落后工艺、技术、装备和产品的重要依据,是提升产业发展门槛、实现节能环保、清洁生产和提高产品质量的重要技术指南,是规范企业生产和市场经营活动行为的准则,是促进先进科技成果向生产力转化、推动行业技术进步、提高核心竞争力的重要抓手。目前,标准制修订工作的实践表明,国家标准、行业标准制修订的时间和运行程序与行业创新发展和市场需求的实际需要不够协调,一个标准制修订从立项开始到完成时间周期较长,标准的时效性问题突出;国家标准、行业标准的确定,尤其标准定标的门槛往往只顾及到企业生产和经营的基本要求,其制修订过程往往是各方意见妥协达到平衡的过程,因此,一开始就隐存着保护落后技术和产品的现象,由此,当某些标准制定公布之日,已经是落后于产业技术进步的实际上。针对这些问题,为充分发挥行业协会通过制订先进标准引领行业创新发展,进一步提高行业技术标准的时效性和先进性,使标准在行业转型升级、调整结构、淘汰落后中发挥主导作用,提高科技创新成果在标准中的含量,并与现行国标、行标的制修订工作形成互补并相互支撑、共同提高,中国建筑材料联合会按照乔龙德会长“加强创新标准对促进行业转型升级、遏制新增产能、开发新材料新产品的有效性和支撑作用”的要求,根据《中华人民共和国标准化法》、《中华人民共和国标准化法实施条例》和国家标准化有关规定,经征求有关部门的意见,结合建材行业实际情况,决定开展协会标准的制定工作,制定并发布了《中国建筑材料联合会协会标准管理办法(试行)》。

协会标准不是与国家标准和行业标准竞争,但由于时效性强,体现当今先进水平,它层次低但要求高,体现更新的技术导向。其第一个作用是在一定程度上对国标、行标的某些补充,例如对一些急需制定的标准,没有赶上立项时间,先以协会标准发布,待时机成熟后可以转成国标或行标;第二个作用是为标准的提升和创新提供一个标杆,体现时代要求引领提升行业发展;第三个作用是鼓励企业与时俱进,突破与超越原有标准水平,促进行业技术进步;第四个作用是对用户来说,知道有更高标准水平的产品和技术,也便于他们选择优质优价的产品;第五个作用是由于协会标准更为先进,先进的标准对于政府部门制定淘汰落后技术政策和法规也是非常重要的参考依据。

协会标准的制修订严格按照国家标准编制程序与要求。为确保编制工作的科学性、公正性和合理性,协会标准制修订工作遵循先进性、一致性、先行性、提升性、引领性等原则。协会标准的技术指标应高于现行国家或行业标准水平;协会标准应与国家强制性标准(条文)和有关政策法规保持一致;对于尚无国家和行业标准,急需但又不能及时纳入国家标准和行业标准制修订计划的,可先行制定协会标准,并适时申请转标,纳入国家或行业标准体系;对于已落后于发展需求或显著落后于国际标准水平的国标和行标,如不能及时开展制修订工作,可先行制定协会标准加以提升,为今后相应的国标或行标的制修订提供实践标杆;为加快推广并规范应用先进科技成果,可先行制定协会标准,促进科技创新成果产业化和工程应用;优先支持安全、节能、环保、质量等方面的科技成果转化技术标准。

当前,建材工业发展面临着严峻的考验,虽然产业结构调整继续推进,生产保持平稳增长,经济运行质量有所改善,但整个行业经济效益好转的基础比较脆弱,行业发展仍面临化解产能过剩和转型升级之困的严峻挑战。标准化工作是促进和引领建材行业化解产能过剩和转型升级的重要抓手,希望广大建材企事业单位和职工高度重视标准化工作,充分认识标准创新对行业结构调整、控制总量、淘汰落后、节能减排的现实意义,积极投身与推进协会标准的创新工作。协会标准的申请程序和要求已经在近期发布的《中国建筑材料联合会协会标准管理办法(试行)》中有详细规定,可以在中国建筑材料联合会等网站上查询,欢迎建材行业任何组织和个人提出协会标准立项申请,踊跃参与协会标准的制修订行列,中国建筑材料联合会将积极为协会标准制修订工作提供良好的服务和技术支持。