

文章编号: 1000-324X(2007)03-0395-05

阳极氧化制备二氧化锡纳米孔

韩卫清, 周 刚, 王连军, 孙秀云, 李健生
(南京理工大学 化工学院, 南京 210094)

摘 要: 单质锡箔片在草酸溶液中利用电化学阳极氧化合成出前聚体, 并将前聚体通过加热氧化制备出具有纳米级孔道的二氧化锡材料. 电化学氧化制备的氧化亚锡纳米孔径和分布随外加电压、电解质溶液浓度和氧化时间而变化. 经场发射扫描电镜 (FE-SEM)、X 射线衍射 (XRD) 和孔径分析仪 (Poresizer) 分析显示, 阳极氧化的前聚体是氧化亚锡, 通过在空气中加热转化为二氧化锡, 在详细研究制备条件和氧化锡孔道形貌的基础上, 提出了氧化锡纳米孔的生成机理符合氧化溶解理论模型.

关 键 词: 阳极氧化; 二氧化锡; 纳米孔

中图分类号: O646, TB383 **文献标识码:** A

Fabrication of Tin Dioxide Nanotubes by Anodic Oxidation

HAN Wei-Qing, ZHOU Gang, WANG Lian-Jun, SUN Xiu-Yun, LI Jian-Sheng

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The formation of tin dioxide nanotubes on tin substrates anodizing in oxalic acid electrolytes and annealing in the air was investigated. Under optimized electrolyte, oxidation and anneal conditions, nanotubes of tin dioxide were fabricated. Topologies of the anodized tin change remarkably along with applied voltages, electrolyte concentration and oxidation time. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD) and poresizer indicate the nanotubes are formed due to the competition of tin monoxide formation and dissolution under the assistance of electric field. The formation mechanism of nanotubes agrees with the theoretic model of oxidation-dissolution.

Key words anodic oxidation; tin dioxide; nanotube

1 引言

二氧化锡是一种重要的 n 型宽禁带半导体, 能隙约为 3.6 eV. 二氧化锡具有良好的催化性能、气敏性和耐腐蚀性, 已广泛应用于光化学、电子学、电化学生物学等学科相关的固体气敏传感器、透明导电电极、二次锂电池和光电器件等^[1-4]. 纳米级氧化锡与块体材料相比具备更优异的物理化学性质, 因此, 纳米氧化锡材料的研究在近期内非常活跃. 在过去 20 年中, 纳米结构的二氧化锡成为最受关注的氧化物纳米材料. 文献报道的纳米氧化锡大多采用溶液法、水热法、溶胶热解法、气相沉积法、低温固相合成法等制备, 并且已经制备出纳米点^[5]、纳米线^[6]、纳米棒^[7]等. 本工作采用阳极氧化和热解方法制备出具有纳米孔的氧化锡材料. 研究了锡箔在草酸溶液中、外加稳定电压的情况下阳极氧化的过程, 并对氧化机理进行了探讨. 在优

化电解液浓度、外加电压、氧化时间和热处理条件下, 制备出良好的二氧化锡纳米孔材料.

2 实验

2.1 实验材料

高纯度锡箔片 (国药集团化学试剂有限公司, 上海: 含量 99.9%, 尺寸 1 cm × 5 cm × 0.01 cm), 采用铝矾土粉磨砂, 去除表面氧化层, 再用去离子水清洗数次, 放入去离子水中备用; 草酸 (上海凌峰化学试剂有限公司, 分析纯).

2.2 实验设备和分析仪器

直流电源用 APR3005 直流稳压器 (深圳龙威仪器有限公司); 阳极氧化表征采用 LEO-1530 场发射扫描电镜 (德国), Bruker8 D (德国) ADVANCE-X 射线衍射仪, 孔径尺寸测定采用 Poresizer 9320 (美国); *i-t* 曲线测定采用电流恒位仪测定.

收稿日期: 2006-06-06, 收到修改稿日期: 2006-09-07

基金项目: 高等学校博士学科点专项基金 (B20020288015); 江苏省环保基金 (2002005); 南京理工大学博士生创新基金

作者简介: 韩卫清 (1967-), 男, 博士研究生, 高级工程师. 通讯联系人: 王连军. E-mail: hwqxzh@sohu.com

2.3 电化学氧化装置

电化学阳极氧化反应的电解质溶液分别为 0.5mol/L Na_2SO_4 水溶液、0.25mol/L 和 0.5mol/L 的草酸水溶液组成, 上述处理过的锡箔片作为阳极 (浸入水深 3cm, 有效面积 3cm^2), 钛板为阴极 (有效面积为 3cm^2), 控制电极间距 (d) 为 2cm, 直流电源由 APR3005 直流稳压器提供, 操作电压分别采用 5 和 8V, 氧化时间分别为 3、5 和 10min. 电化学氧化实验装置图见图 1.

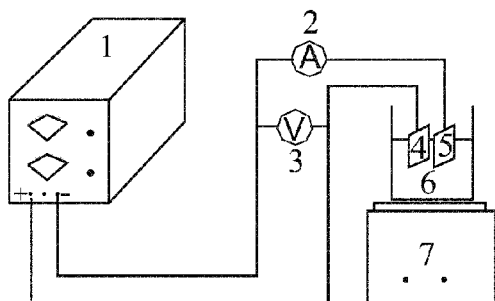


图 1 电化学氧化装置图

Fig. 1 Picture of electrochemical oxidation equipment

1. Direct current manostat; 2. Amperemeter; 3. Voltmeter; 4. Anode (tin foil); 5. Cathode; 6. Solution; 7. Stirrer

3 结果和讨论

3.1 阳极氧化电流变化

图 2 为在 0.5mol/L 草酸溶液中, 阳极氧化锡箔电流密度随时间变化的曲线. 从图中可以看出, 在外加稳定电压的情况下, 初始阶段的电流密度衰减速度很快, 衰减速率随外加电压的增加而增加, 随后电流密度逐渐回落, 最后稳定在一定的水平上. 在氧化反应中分为三个阶段, 第一阶段, 单质锡具有良好导电性能, 起始电流密度很大, 锡箔表面逐渐形成氧化亚锡层 (半导体), 随着阳极的电阻增大从而逐渐降低了电流密度; 第二阶段, 在 HC_2O_4^-

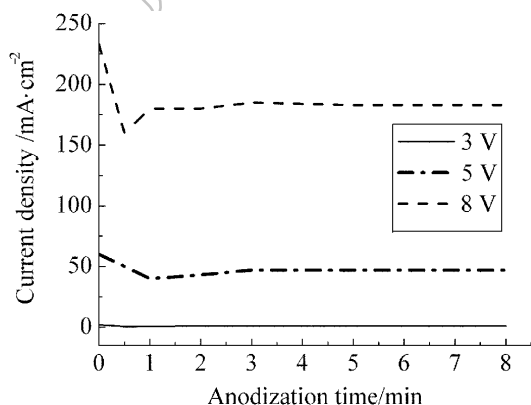


图 2 电化学阳极氧化电流密度随时间变化的曲线

Fig. 2 Current density vs anodization time
In 0.5mol/L oxalic acid

攻击阳极表面作用下, 锡箔表面的一些氧化物开始溶解, 随着氧化物的溶解, 锡箔表面开始生成纳米孔, 表面积增大, 电阻变小, 电流密度开始增加; 第三阶段为稳定阶段, 当锡箔表面氧化物生成速度和溶解速度相对稳定, 氧化电流密度趋于稳定 [8].

3.2 不同氧化条件对氧化锡纳米孔生成的影响

3.2.1 不同电解质溶液对锡氧化的影响

图 3 为锡箔分别在 Na_2SO_4 水溶液 (0.5mol/L, (a)) 和草酸水溶液 (0.5mol/L, (b)), 外加电压 5V, 氧化时间 5min 情况下的 FE-SEM 平面图. 锡箔表面被阳极产生强氧化性物质 $[\cdot\text{OH}, \text{O}]$ 氧化为氧化亚锡 (SnO). 从图中可以看出, 在 Na_2SO_4 水溶液中, 锡箔表面堆积了众多的氧化物粒子; 在草酸水溶液中, 出现了具有纳米孔结构的氧化物层. 这是因为草酸电离产生大量的 HC_2O_4^- 攻击阳极表面, 溶解氧化亚锡而形成孔道; 在 Na_2SO_4 水溶液中阳极氧化只有氧化过程, 却没有氧化物的溶解过程.

3.2.2 阳极氧化制备氧化锡纳米孔生成机理

Keller^[9] 等人提出了一种几何结构模型描述多孔型氧化铝生成过程, 即氧化溶解模型. 并认为多孔型氧化铝包含两层, 即与铝基相邻的阻挡层和外表面的多孔层. 阻挡层一般是非晶结构. 多孔层一般被表征为对称分布的竖直孔列阵, 孔垂直于衬底表面. 孔径的大小主要决定于电解液的浓度、电化

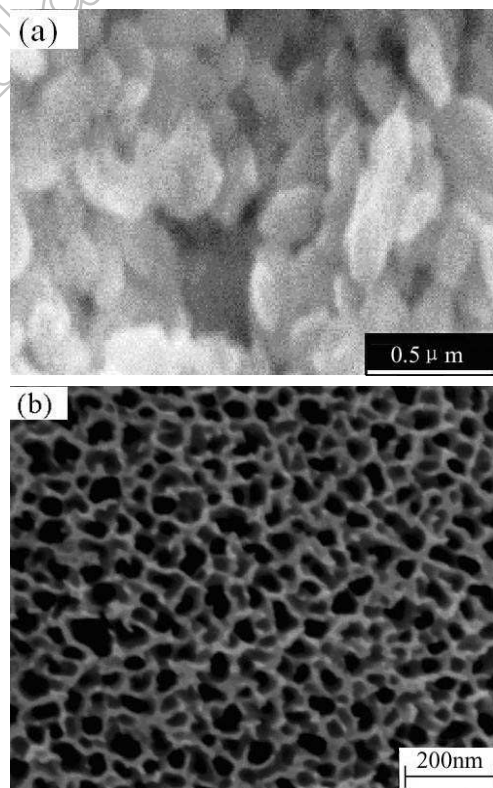
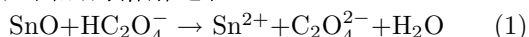


图 3 (a) Na_2SO_4 水溶液, (b) 草酸水溶液对锡氧化的影响

Fig. 3 Oxidation of tin in Na_2SO_4 solution (a) and oxalic acid solution (b)

学氧化时间和外加稳定电压. 阳极氧化制备氧化锡纳米孔的生长过程符合氧化溶解模型, 纳米孔的生长过程包括阻挡层的溶解和新阻挡层的生成两个过程. 草酸电解液中存在的离子有: 草酸电离产生大量的 HC_2O_4^- 和 H^+ 、锡阳极氧化过程中生成的 Sn^{2+} 、少量的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 OH^- . 在外电场力作用下, 随着电解液中的草酸氢根离子 (主要是 HC_2O_4^-) 对阳极表面锡的氧化物溶解, 锡箔表面形成凹陷, 形成纳米孔雏形. 凹陷处的氧化物层 (阻挡层) 变小, 区域电流密度随之增加, 导致草酸氢根离子聚集, 同时也导致区域内生成氧化性物质 $[\cdot\text{OH} \cdot, \text{O}]$ 高, 氧化物进入阻挡层内部, 新的氧化物生成, 同时溶解也在同一区域进行, 纳米孔道进一步纵向深入. 草酸氢根离子进入纳米孔, 而阳离子在电场作用下 (H^+ 和 Sn^{2+}) 会被排出纳米孔 (离开阳极). 结果造成草酸氢根离子 (主要 HC_2O_4^-) 在纳米孔底部聚集, 而阳离子 (H^+ 和 Sn^{2+}) 在纳米孔底部浓度很小. 氧化和溶解过程主要发生以下反应.

(1) 阻挡层的溶解过程



反应中生成的 Sn^{2+} 会被外电场排出纳米孔, 从而使反应向正向进行.

(2) 新阻挡层的生成过程

随着阻挡层的溶解, 阻挡层变薄, 电阻减小, 表面电极电位变正. 由于水分子是偶极子, 能定向地吸附在阻挡层表面. 当阻挡层电极电位足够正时, 被吸附的水分子可能将其一个或两个质子传递给临近的其他水分子, 而生成 $[\text{O}^{2-}]$.

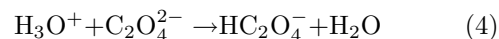


根据氧化溶解模型, $[\text{O}^{2-}]$ 在强电场中具有穿透效应, 可以进入阻挡层内部, 与 Sn 结合形成新的阻挡层.



反应 (2) 中生成的 H_3O^+ 与反应 (1) 中生成的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 作用生成 HC_2O_4^- , 从而不会被外电场排斥

出纳米孔.



这样, 使阻挡层进一步溶解, 从而推动纳米孔的纵向生长. 由以上过程可以看出, HC_2O_4^- 在纳米孔的纵向生长过程中起着重要的作用: 直接参与阻挡层的溶解反应, HC_2O_4^- 浓度在纳米孔底部越高, 区域阻挡层溶解的速度越快; 区域阻挡层溶解, 该处电流密度随之增加, 促进新阻挡层的生成.

上述建立模型是理想的理论模型, 在电化学阳极氧化锡箔过程中, 电解液浓度、外加电压和氧化时间是主要影响因素. 某一因素的变化并不是造成单一影响, 这是因为建立的理想的理论模型, 只考虑到草酸氢根离子 (HC_2O_4^-) 变化的影响、假想外加电场方向垂直阳极表面、纳米孔底部只存在草酸氢根离子 (HC_2O_4^-). 在实际氧化过程中, 水溶液中其他离子 (H^+ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 OH^- 、 Sn^{2+}) 在某一因素变化过程中, 不完全符合理想理论模型.

3.2.3 草酸溶液浓度对氧化锡纳米孔生成的影响

图 4 为外加电压 5V, 氧化时间 5min 情况下, 锡箔分别在 0.25 和 0.5mol/L 草酸溶液中阳极氧化后的 FE-SEM 平面图. 从图中可以看出, 在同样氧化时间和外加电压条件下, 随着电解质溶液浓度增加, 锡箔表面生成纳米孔的直径增大. 经孔径尺寸分析仪 (Poresizer 9320) 检测, 0.25mol/L 浓度电解质溶液中产生纳米孔平均孔径 (4V/A) 为 47.9nm, 而在 0.5mol/L 浓度电解质溶液中产生纳米孔平均孔径 (4V/A) 为 62.1nm. 这是因为随着电解质溶液浓度的增加, 单位阳极表面攻击的草酸氢根离子 (HC_2O_4^-) 增加, 形成的孔径增大. 电解质溶液浓度主要影响纳米孔的孔径和孔的密度. 在 0.25mol/L 浓度电解质溶液中, 阳极氧化锡箔孔密度为 9×10^{10} 个 / cm^2 , 而在 0.5mol/L 浓度电解质溶液中, 阳极氧化锡箔孔密度为 6×10^{10} 个 / cm^2 ; 比表面分别为 1.560、1.221 m^2/g .

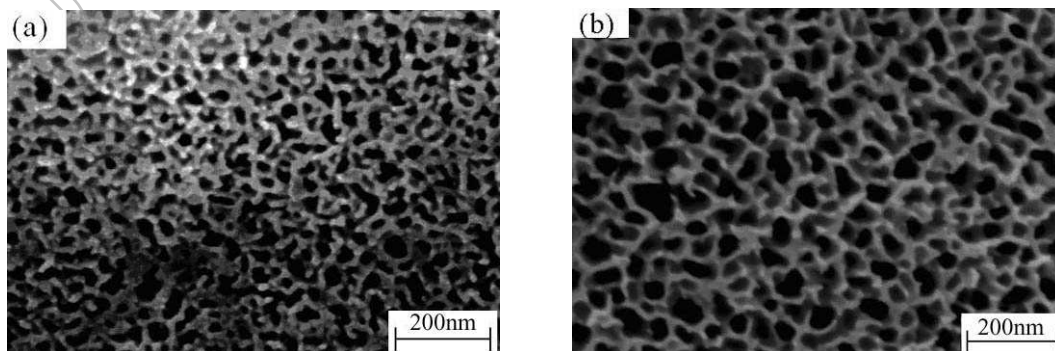


图 4 不同浓度的草酸溶液对氧化锡纳米孔生成的影响

Fig. 4 Effect of oxalic acid solutions with different concentrations on the pore sizes of tin oxide nanotubes

(a) 0.25mol/L; (b) 0.5mol/L

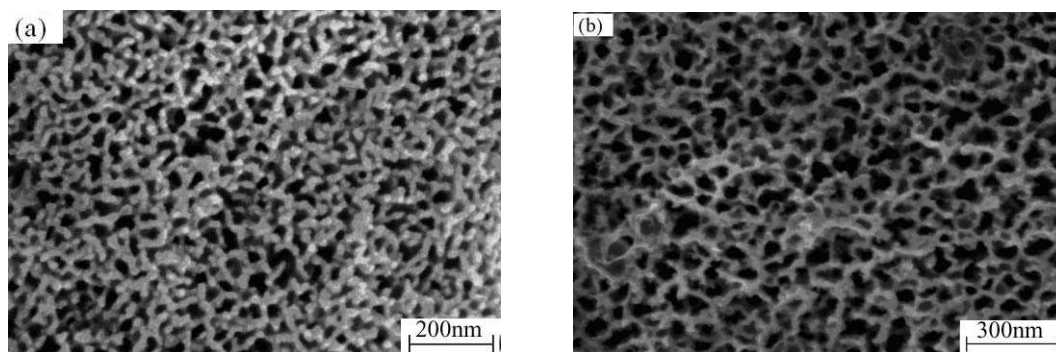


图 5 外加不同电压对氧化锡纳米孔生成的影响

Fig. 5 Effects of different voltages on the pore sizes of the tin oxide nanotubes

(a) 5V; (b) 8V

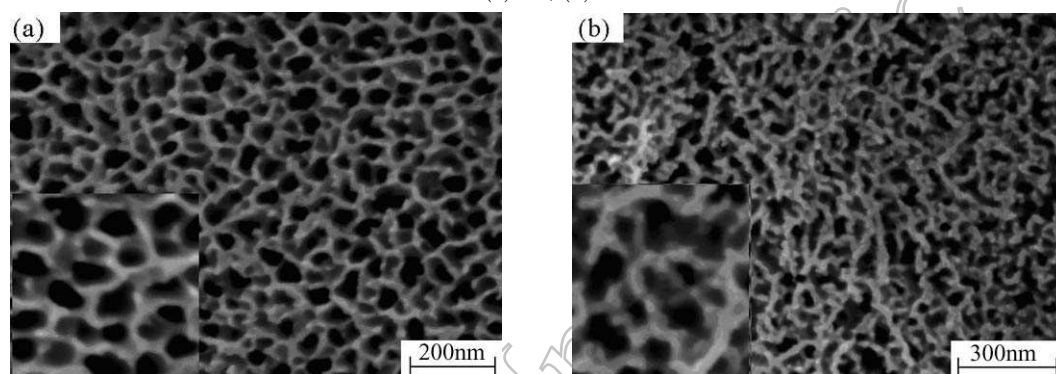


图 6 不同氧化时间对氧化锡纳米孔生成的影响

Fig. 6 Effects of different oxidation time on the pore sizes of the tin oxide nanotubes

(a) 5min; (b) 10min

3.2.4 外加电压对氧化锡纳米孔生成的影响

图 5 为外加电压分别为 5 和 8V, 氧化时间 3min、0.5mol/L 草酸溶液中 FE-SEM 平面图。从图中可以看出, 随着外加电压增大, 氧化锡纳米孔径增大。这是因为外加电压的增大, 提高了电流密度, 电解质溶液中的草酸氢根离子攻击阳极表面的强度和单位时间内攻击次数增加, 溶解速度加快, 纳米孔纵深生成速度加快。这是因为溶解作用的草酸氢根离子 (HC_2O_4^-) 主要存在纳米孔底部, 外加电压主要影响纳米孔纵向生成深度。Masuda 等人^[10]曾经在阳极氧化处理单晶铝时, 通过降低温度和电流密度、延长时间的方法, 氧化时间可长达 160h, 有效改善孔的自排列有序度; 就是为了有效减少其他离子对溶解的影响。

3.2.5 氧化时间对氧化锡纳米孔生成的影响

图 6 为在外加电压 5V、0.5mol/L 草酸溶液中, 氧化时间分别为 5 和 10min 情况下锡箔阳极氧化后的平面 FE-SEM 平面图。从图中可以看出, 随着氧化时间的增加, 纳米孔径增加, 孔的形状由原来较规则的圆形, 变得不规则。这是由于随着氧化时间的增加, 纳米孔深度增加。锡离子排出纳米孔的同时, 草酸氢根离子在外加电场和锡离子电位影响下, 偏离理论溶解方向, 出现对孔壁溶解。

图 7 为在外加电压 5V、氧化时间 5min、

0.5mol/L 草酸溶液条件下, 锡箔经阳极氧化后, 被多次折叠、机械撕裂后, 得到其断面 FE-SEM 图。从图中可以看出, 纳米孔在“生长”过程中, 上下孔径尺寸基本一致, “生长”过程为纵向延伸的同时, 纳米孔的壁厚由锡箔表面不等同趋于等同, 这是因为纳米孔纵向生成过程之中, 除受电场主作用力外, 同时草酸氢根离子 (HC_2O_4^-) 互相作用, 调整纳米孔及孔壁趋于规则, 孔的有序度与孔的深度成正比, 即孔越深、孔的有序度越高^[9]。基于该观点, 有学者在制备氧化铝纳米孔膜板时, 采用两步氧化法^[11]、三步氧化法^[12]改善孔的有序度。

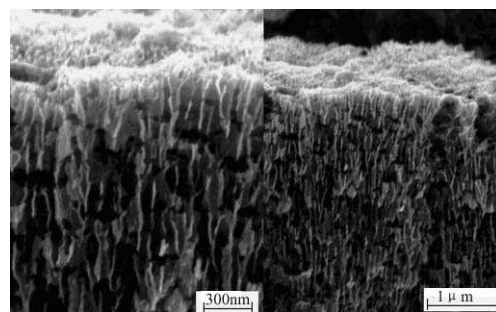


图 7 电化学氧化后横截面 FE-SEM 图像

Fig. 7 Cross-section FE-SEM images of tin oxides formed after electrochemical oxidation

Oxidation conditions: 5min of polarization in 0.5mol/L oxalic acid at 5V

即先在单晶铝基上氧化出一层多孔层和阻挡层的复合氧化铝膜, 然后在 6wt% H_3PO_4 和 1.8wt% H_2CrO_4 的混合溶液中将这层膜溶解掉, 从而在铝基上得到一层类似经模板压制的有序小坑, 接着再进行第二次阳极氧化或溶解、再第三次氧化。

从平面图和立面图可以看出, 阳极氧化锡箔制备的氧化锡纳米孔相对阳极氧化制备的氧化铝纳米孔有序性差, 分析其主要原因, 与孔的生长速度有关, 即纳米孔层厚度生长速度关系密切。氧化铝纵向生成速度 $< 150\text{nm/min}$, 而氧化亚锡生长速度高达 400nm/min 。我们试图采用降低草酸溶液浓度降低孔的纵向生成速度, 但实际只改变了纳米孔的直径, 而没有有效改变孔的生长速度, 孔的有序度没有有效提高。要想有效提高阳极氧化制备纳米孔的有序度, 应寻求氧化亚锡在其溶液溶解速率低于在草酸溶液溶解速率, 可以有效改变纳米孔生长有序度。

图 8 为外加电压分别为 5V、8V, 0.5mol/L 草酸溶液中, 氧化锡纳米孔深度即氧化层厚度随氧化时间变化的趋势。氧化层厚度系将电化学氧化后锡箔机械撕裂后, 采用场发射扫描电镜测量取得。从图中可以看出, 氧化层厚度和氧化时间不

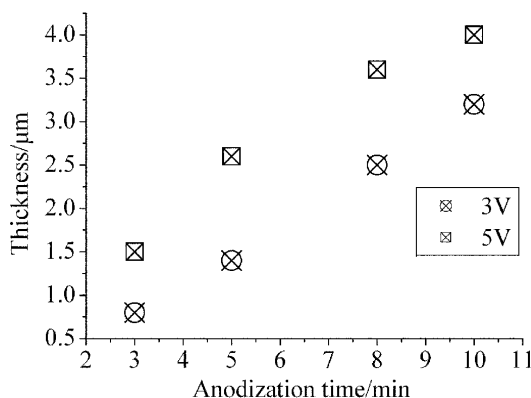


图 8 氧化层厚度与氧化时间关系

Fig. 8 Anodization thickness of the porous tin oxide vs anodization time

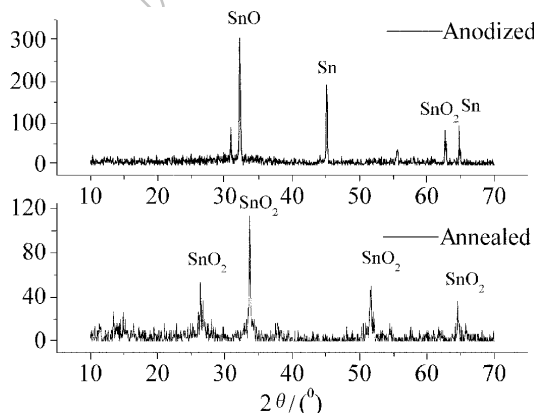


图 9 阳极氧化后和热处理后锡箔的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of tin foil anodized and annealed

是严格的线性关系。这是因为随着氧化时间延长, 溶解过程不仅仅在锡箔纵深面进行, 同时调整纵向生成趋于规则, 即在孔壁进行, 造成氧化层厚度小于理论生成厚度。

3.3 阳极氧化氧化锡层 XRD 图谱分析

图 9 为锡箔阳极氧化后和热处理后的 XRD 图谱。从图中可以看出, 阳极氧化后锡箔表面主要氧化物为 SnO 和 SnO_2 ; 加热处理后锡箔表面转化为氧化物 SnO_2 ^[13]。从热处理后 XRD 图谱中也可以看出, 经热处理后的锡箔有较好的晶形结构。

4 结论

1. 在草酸水溶液中, 阳极氧化锡箔, 锡箔表面上生成氧化亚锡纳米孔; 在空气中 500°C 下加热 2h, 转化为氧化锡。
2. 分别在草酸浓度 0.25、0.5mol/L 溶液中, 外加电压 5、8V, 氧化时间 3、5min 等优化条件下, 阳极氧化锡箔均可以得到纳米级孔。草酸溶液浓度主要影响孔径, 外加电压和氧化时间主要影响孔深。
3. 在分析阳极氧化锡箔纳米孔生成过程基础上, 对经典氧化溶解模型引入了其他离子电位和溶解速率的影响因素, 解释了纳米孔生成过程。

参考文献

- [1] Wang Y D, Wu X H, Li Y F, et al. *J. Solid State Electro*, 2004, **48** (5): 627-632.
- [2] Michel H J, Leiste H, Halbritter J. *J. Sens. Actuators B*, 1995, **25** (1-3): 568-572.
- [3] Pan Q Y, Xu J Q, Dong X W, et al. *J. Sens. Actuators B*, 2000, **66** (1-3): 237-239.
- [4] Idota Y, Kubota T, Matsufuji A, et al. *J. Science*, 1997, **276**: 1395-1397.
- [5] Zhu Hongliang, Yang Deren, Yu Guixia, et al. *J. Nanotechnology*, 2006, **17**: 2386-2389.
- [6] 陈艳辉, 张兴堂, 薛中会, 等 (CHEN Yan-Hui, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (1): 59-64.
- [7] Xu C K, Xu G D, Liu Y K, et al. *J. Scripta. Materialia*, 2002, **46** (11): 789-794.
- [8] Sieber I, Hildebrand H, Friedrich A, et al. *J. Electrochemistry Communications*, 2005, **7**: 97-100.
- [9] Keller F, Hunter M S, Robinson D L. *Journal of the Electrochemical Society*, 1953, **100**: 411-419.
- [10] Hideki Masuda, Kenji Fukuda. *Science*. 1995, **(268)**: 1466-1468.
- [11] Kim Lily, Yoon Seon Mi, Kim Jurea, et al. *J. Synthetic Metals*, 2004, **140**: 135-138.
- [12] Jung Sangsuh, Jin Seunglee, Kim Hoseong. *J. Synthetic Metal*, 2000, **123**: 381-383.
- [13] 王 磊, 杜 军, 刑光健, 等. 2004 年腐蚀电化学及测试方法学术交流会, 2004. 273-275.