

文章编号: 1000-324X(2004)04-0939-04

三维有序大孔 SnO_2 及 $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 材料的制备及结构特征

邬泉周, 沈 勇, 孙振范, 李玉光

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘 要: 以 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和正硅酸乙酯为原料, 用微球直径为 585nm 的聚苯乙烯胶晶为模板, 制备了三维有序大孔 SnO_2 和 $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 材料. SEM 观察表明, 直接用 SnCl_2 的乙醇溶液为前驱物溶液, 难以形成有序的大孔结构, 加入正硅酸乙酯或将 SnCl_2 溶液转变为氧化物溶胶, 则得到的大孔材料孔结构三维有序排列相当好, 孔径为 453~500nm, 孔与孔之间通过小孔相连. XRD 分析表明, 大孔材料孔壁由晶粒直径约为 17nm SnO_2 粒子构成.

关 键 词: 聚苯乙烯; 胶晶; 三维有序大孔; SnO_2

中图分类号: O 643, TM 285 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 三维有序大孔 (3DOM) 材料的制备备受人们的关注, 因为它在作为分离材料、催化剂、催化剂载体、固载酶载体和光子晶体等方面有着广泛的应用前景. 采用胶晶模板法, 许多 3DOM 材料如 SiO_2 ^[1,2]、金属^[3,4]、金属氧化物^[2,5~8] 和高聚物^[9,10] 等, 已成功制备. 为了寻求有效以及大尺度 3DOM 材料的制备方法, 新的合成路线仍在不断开发, 原料选择和实验条件仍在不断改进和探索中. 许多研究采用金属醇盐为前驱物来制备金属氧化物 3DOM 材料, 但价格较高, 并且由于活性高, 易受空气湿度影响, 制备时要求较为苛刻.

SnO_2 是一种优良的气敏材料, 并且由于它具有很高的光传播、电导和红外反射特性, 作为光电器件和太阳能光热转换材料, 有着诱人的潜在应用前景^[11]. 将它制备成 3DOM 结构材料, 将进一步改善 SnO_2 材料的性能和拓宽它的应用范围^[8].

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 便宜易得, 受空气湿度影响小, 常用于制备 SnO_2 纳米粒子^[12]. 本文以它为原料, 用聚苯乙烯 (PS) 胶晶为模板, 采用溶胶-凝胶法, 成功地制备了 3DOM SnO_2 和 $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 材料.

2 实验

实验所用 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 硅酸乙酯和无水乙醇均为分析纯试剂. SnO_2 前驱物溶液的配制: 将 2.0g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 25mL 乙醇中, 搅拌溶解后回流 1h. 然后在 70°C 下缓慢蒸发溶剂至 5mL, 得淡黄色澄清溶胶.

$\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 前驱物溶液的配制: 将 2.5g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10mL 乙醇中, 搅拌溶解后, 在剧烈搅拌下滴加入 2.5mL 硅酸乙酯, 得无色透明溶液. 直径为 585nm 的单分散 PS 微球按文

收稿日期: 2003-06-11, 收到修改稿日期: 2003-07-07

基金项目: 广东省科技厅十五重点专项 (A3040302)

作者简介: 邬泉周 (1979-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 李玉光. E-mail: ceslyg@zsu.edu.cn.

献 [5] 方法制备得到, 采用转速为 1000r/min 离心 20~24h, 得 PS 胶晶. 将一定量的胶晶放置在布氏漏斗上, 在抽滤下将前驱物溶液滴加到胶晶上, 使其充分渗透进微球的间隙内. 制备 SnO_2 大孔材料时, 样品置于 60~70°C 下干燥 1~2h; 制备大孔 $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 材料时, 样品在空气下自然干燥, 以便让硅酸乙酯与空气中水蒸气反应. 样品干燥后, 再滴加前驱物溶液, 如此重复数次, 最后将样品置于管式炉内, 在空气气氛下以 2°C/min 缓慢升温至 450°C(SnO_2) 或 575°C($\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$) 焙烧 5h, 得到所需样品.

样品孔结构特征用日本电子 JSM-6330F 型场发射扫描电子显微镜表征, 晶相用日本理学电机 D/Max-III A X 射线 (粉末) 衍射仪 (XRD) 测定, 组成分析用日本 Hitachi 公司 S-520 扫描电子显微镜与英国 Oxford 公司 Link ISIS-300 X 射线能谱联用仪 (SEM/EDS).

3 结果和讨论

3.1 大孔结构

采用离心法, PS 微球以紧密堆积形成胶晶, 这种胶晶具有面心立方晶体结构^[2,5], 因此具有四面体和八面体两种间隙特征. 前驱物溶液滴加到 PS 胶晶表面后, 靠毛细作用力渗透进入微球的间隙内, 并经历溶胶-凝胶过程, 在模板间隙内形成 3DOM 骨架, 经焙烧得最后产物. 图 1、2 分别是所得大孔 SnO_2 和 $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 材料的 SEM 形貌. 由图可见, 所得样品具有很好的三维规则排列结构特征. 从图 1(b) 局部放大图, 更清楚的显示了 3DOM 的一种内部结构, 可清楚地看到连接上下两层大孔的小孔, 以及弯曲的孔壁. SnO_2 材料的大孔孔径 D (相邻两大孔中心间距离) 在 453~500nm 间, 大孔之间由直径 d 在 176~265nm 间的小孔相连. $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 样品的大孔孔径约为 500nm, 小孔直径在 138~206nm 间. 可以认为这是原有模板结构的翻板. 不过, 大孔孔径与模板微球直径相比, 表明不同程度的收缩, SnO_2 材料孔径收缩率在 15%~23% 间, $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 材料为 15%.

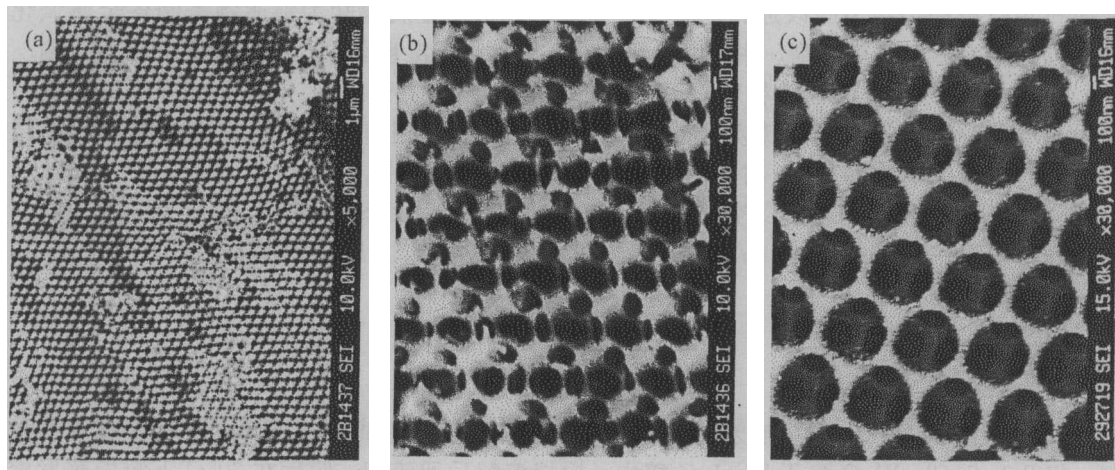


图 1 大孔 SnO_2 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of macroporous SnO_2

图 1(b) 中的圆筒状结构的孔壁产生于模板的八面体间隙内, 这可从图 2(c) 得到证实. 图 2(c) 是一个最紧密堆积层, 上下两层配位数各为 3, 这可从大孔内的小孔数得到证实. 因此, 我们根据小孔和大孔的位置推断原先上下两层微球的紧密堆积位置, 从中还可以推知, 大孔内连接三个小孔的三角处, 产生于模板的四面体间隙内.

XRD 测试表明 (见图 3), SnO_2 具有金红石型结构, 同时用谢乐公式计算得到, SnO_2 晶粒大小约为 17nm, 说明大孔骨架由纳米粒子构成。

3.2 前驱物溶液性质对 3DOM 结构的影响

前驱物溶液性质对形成大孔结构有很大的影响。若直接以 SnCl_2 乙醇溶液为前驱物溶液, 制备的样品难以形成有序的大孔结构, 这可能与 SnCl_2 熔点低有关。Stein 等人^[7,13] 在制备 NiO 时发现, 乙酸镍/PS 混合样在升温过程中两者发生分离, 原因是乙酸镍熔点低, 从而得不到有序的 NiO 大孔结构。但当低熔点的乙酸镍转变为草酸镍后, 由于草酸镍的分解温度低于它的熔点, 因而在模板去除后, 仍能保持 3DOM 骨架, 最后得到具有 3DOM 结构的 NiO 材料。 SnCl_2 溶液经回流和低温浓缩后, 能转变为氧化物溶胶, 用它为前驱物, 能避免因熔点低而破坏大孔结构的不利因素, 得到有序的 3DOM 结构, 如图 1 所示。

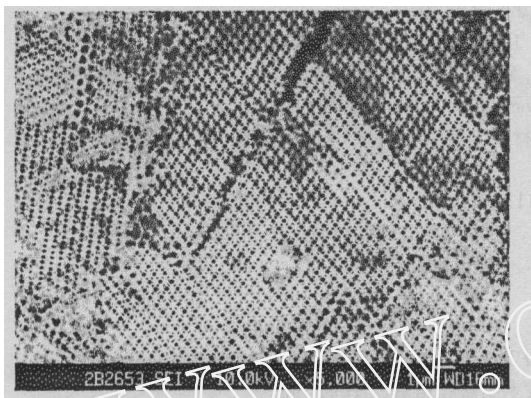


图 2 大孔 $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of macroporous $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$

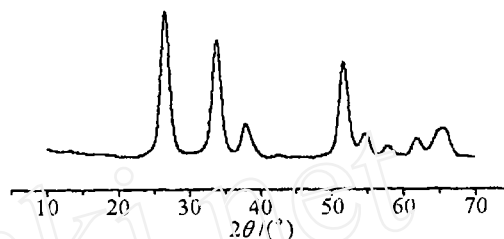


图 3 SnO_2 大孔材料 XRD 图谱

Fig. 3 Powder XRD pattern of macroporous SnO_2

SnCl_2 溶液中加入正硅酸乙酯后, 由于正硅酸乙酯易水解, 当它们的混合溶液渗透进模板间隙内时, 正硅酸乙酯与空气中的水分发生作用, 经水解、缩聚, 生成氧化硅凝胶, 在模板间隙内起到了稳定大孔骨架的作用, 因此能得到具有 3DOM 结构的产物, 如图 2 所示。

对 $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 材料进行 SEM/EDS 元素分析表明, SnO_2 与 SiO_2 的摩尔比约为 0.43, 与配制前驱物溶液时的比例 (约为 1) 相比有很大差别, 我们认为, 这种差别主要是前驱物在填充模板过程中产生的, 可能原因是: 第一, 两者前驱物对 PS 微球润湿性能不同, 因而进入 PS 模板内的渗透性有所不同; 第二, 正硅酸乙酯中的有机基团能与 PS 作用, 能较大量的保留在间隙内, 而 SnCl_2 与 PS 微球作用小, 在抽滤过程部分 SnCl_2 又流出了模板。

要得到很好的 3DOM 结构, 模板间隙内必须充填足够的前驱物来构成大孔骨架。增大浓度和增加滴加次数是很有效的方法。但若溶液浓度过高, 粘度太大, 不利于前驱物溶液完全渗透到模板间隙内^[2]。我们在制备 SnO_2 时发现, 前驱物溶液配比大致 1 : 1 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量 (g) 与乙醇的体积 (mL) 比, 下同) 时, 最后所得的固体材料呈现内部大空洞的形态, 表明由于前驱物溶液粘度太大, 只能填充表面几层, 而未能渗透到模板里层间隙。降低浓度可增大溶液的渗透性, 但浓度太低, 如配比为 1 : 12.5 时, 由于每次滴加的填充量太少, 重复滴加次数过多, 会使较大尺寸的胶晶破碎成小颗粒。Norris 等人^[14] 认为, 制备 3DOM 材料时, 前驱物填充过程本身会引起较大的无序性。因此, 过多的填充次数对形成有序大孔结构不利。

4 结论

用微球直径为 585nm 的 PS 胶晶为模板, 以 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和正硅酸乙酯为原料, 采用溶胶-凝胶法, 制备了 3DOM SnO_2 和 $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 材料, 所得 3DOM- SnO_2 孔径在 453~500nm 之间, $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 样品的大孔孔径约为 500nm, 两者孔径都有不同程度的收缩, 收缩率在 15%~23% 之间, 大孔间由小孔相连. 构成大孔孔壁的 SnO_2 大小约为 17nm. 实验结果表明, 前驱物溶液性质, 浓度以及操作条件对形成 3DOM 结构有很大的影响.

参考文献

- [1] Velev O D, Jede T A, Lobo R F, *et al.* *Chem. Mater.*, 1998, **10**: 3597-3602.
- [2] Holland B T, Blanford C F, Do T, *et al.* *Chem. Mater.*, 1999, **11**: 795-805.
- [3] Bartlett P N, Birkin P B, Ghanem M A. *Chem. Comm.*, 2000, **17**: 1671-1672.
- [4] Jiang P, Cizeron J, Bertone J F, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**: 7957-7958.
- [5] 沈 勇, 邹泉周, 廖菊芬, 等 (SHEN Yong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (2): 401-406.
- [6] Zhang Y, Lei Zh, Li J, *et al.* *New J. Chem.*, 2001, **25**: 1118-1120.
- [7] Yan H, Blanford C F, Holland B T, *et al.* *Chem. Mater.*, 2000, **12**: 1134-1141.
- [8] Scott R W J, Yang S M, Chabanis G, *et al.* *Adv. Mater.*, 2001, **13**: 1468-1472.
- [9] Wang D, Caruso F. *Adv. Mater.*, 2001, **13**: 350-353.
- [10] Bartlett P N, Birkin P R, Ghanem M A, *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**: 849-853.
- [11] KOSHY P, ABRAHAM J T, MUKHERJEE P S, *et al.* *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1997, **161**: 399-405.
- [12] 张立德, 牟季美. 纳米材料, 第一版, 沈阳, 辽宁省科学技术出版社出版, 1994. 90.
- [13] Blanford C F, Yan H, Schrodin R C, *et al.* *Adv. Mater.*, 2001, **13** (6): 401-407.
- [14] Norris D J, Vlasov Y A. *Adv. Mater.*, 2001, **13**: 371-376.

Synthesis and Structure Characteristic of Three-dimensional Ordered Macroporous SnO_2 and $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ Materials

WU Quan-Zhou, SHEN Yong, SUN Zhen-Fan, LI Yu-Guang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: By using $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and tetraethyl orthosilicate as raw materials, polystyrene colloidal crystal with diameter of 585nm as template, three-dimensional ordered macroporous (3DOM) SnO_2 and $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ were successfully synthesized. SEM observation shows that 3DOM SnO_2 has a pore size of 453~500nm, and 3DOM $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ has a pore size of 500nm. And such macropores connect with each other by small windows. Compared with the polystyrene colloidal crystal used, the 3DOM materials show shrinkage to some extent in pore size. The study indicates that it is difficult to obtain ordered pore structure when SnCl_2 is used as precursor directly. But addition of tetraethyl orthosilicate or conversion of SnCl_2 solution to oxide sol favors the formation of the highly ordered macroporous structure. XRD measurement indicates that the walls of the 3DOM materials are made of SnO_2 nanoparticles with particle sizes around 17nm.

Key words colloidal crystal; polystyrene; three-dimensional ordered macroporous; SnO_2