

SnO₂ 纳米棒的氧化还原特性

赵鹤云^{1,2}, 赵忠泽³, 赵义芬¹, 柳清菊^{1,2}

¹ 云南大学材料科学与工程系, 云南昆明 650091

² 云南大学云南省高校纳米材料与技术重点实验室, 云南昆明 650091

³ 云南师范大学商学院, 云南昆明 650106

摘要: 利用室温固相反应在 NaCl-KCl 熔盐介质中, 通过焙烧含 SnO₂ 纳米颗粒前驱体合成了 SnO₂ 纳米棒, 并采用 X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜、选区电子衍射和 X 射线光电子能谱对 SnO₂ 纳米棒进行了表征. 结果表明, SnO₂ 纳米棒是表面光滑、结晶完整的金红石结构单晶体, 直径为 10~20 nm, 长度为几百纳米到几个微米. 程序升温还原结果表明, SnO₂ 纳米棒具有较好的氧化还原性能和催化活性. 探讨了 SnO₂ 纳米棒的氧化还原机理.

关键词: 二氧化锡; 纳米棒; 程序升温还原; 氧化还原特性; 催化活性; 氧化还原机理

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

The Redox Properties of SnO₂ Nanorods

ZHAO Heyun^{1,2,*}, ZHAO Zhongze³, ZHAO Yifen¹, LIU Qingju^{1,2}

¹ Department of Materials Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, Yunnan, China

² Yunnan Key Laboratory of Nanomaterials and Nanotechnology, Yunnan University, Kunming 650091, Yunnan, China

³ Business School, Yunnan Normal University, Kunming 650106, Yunnan, China

Abstract: SnO₂ nanorods were successfully synthesized in molten NaCl-KCl salt through calcination of SnO₂ nanoparticles precursor prepared by solid state reaction at room temperature. The structure and morphology of SnO₂ nanorods were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, selected-area electron diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results showed that the SnO₂ nanorods with 10–20 nm diameter and several micrometers length were rutile structure. The results of H₂ temperature-programmed reduction demonstrated that the SnO₂ nanorods had good redox performance. The redox mechanism was discussed in detail.

Key words: tin dioxide; nanorod; temperature-programmed reduction; redox property; catalytic activity; redox mechanism

由于纳米线和纳米棒等一维纳米材料的维度降低和结构特征尺寸减小, 量子效应、库仑阻塞效应以及多体关联和非线性光学效应越来越明显, 呈现出不同于传统材料的电、磁、光、热等物化特性, 因而在催化剂、光电材料、复合材料和传感器等领域有广阔的应用前景^[1~4]. SnO₂ 是一种重要的 n 型半导体材料, 可用作导电材料、传感元件材料、半导体元件材料、电极材料以及太阳能电池材料、薄膜电阻器材料、光电子器件材料等^[5~8]. SnO₂ 还是一种优良

的催化材料. 刘赵穹等^[9~11]发现, SnO₂-TiO₂ 固溶体对以 CO 为还原剂同时还原 SO₂ 和 NO (SRSN) 反应具有较好的催化性能, 当 SnO₂ 含量为 50% 时催化剂的活性和选择性最高. SnO₂ 可以在低温催化 CO 完全氧化^[12]、臭氧化^[13]、富马酸基化以及甲基丙烯醛氢转移^[14]等反应, V₂O₅-SnO₂ 的还原温度比纯 V₂O₅ 明显降低^[15], 并且 SnO₂ 因具有很好的水热稳定性可应用于 NO 选择催化还原 (SCR) 反应. SnO₂/TiO₂ 复合半导体的光催化效率比纯 TiO₂ 高一

收稿日期: 2009-03-04.

联系人: 赵鹤云. Tel: (0871)5032331; Fax: (0871)5153832; E-mail: zhao_heyun999@126.com

基金来源: 云南省科技厅应用基础研究项目 (2007E173M); 云南省教育厅自然科学重点研究项目 (07Z11021); 云南大学自然科学研究项目 (2007JN001).

倍以上,且光催化活性稳定,可重复使用^[16,17].但有关 SnO₂ 纳米棒氧化还原性能的研究尚未见报道.

本文采用室温固相反应合成 SnO₂ 纳米颗粒前驱物,在 NaCl-KCl 熔盐介质中对前驱物进行焙烧,SnO₂ 纳米颗粒通过自组装固相转变形成 SnO₂ 纳米棒^[18],并研究了 SnO₂ 纳米棒的氧化还原性能.

1 实验部分

1.1 SnO₂ 纳米棒的制备

称取一定量的 NaCl 和 KCl (AR, 中国医药集团上海化学试剂公司),按 1:1 的摩尔比混合,并在玛瑙研钵内研磨 20 min,混合均匀待用.称取一定量的 SnCl₄·5H₂O (AR, 中国医药集团上海化学试剂公司)和 3 倍量的 NaCl-KCl 混合粉末,混合研磨 10 min,再加入聚氧乙烯五醚 (NP5)、聚氧乙烯九醚 (NP9, AR, 南京威尔化工有限公司)各 3 ml,继续研磨 20 min,得到 A 组混合物.同样,称取一定量的 KBH₄ (AR, 中国医药集团上海化学试剂公司)和 SnCl₄·5H₂O (其摩尔比为 1:1)及 3 倍量的 NaCl + KCl 混合粉末混合均匀,再加入 NP5 和 NP9 各 3 ml 研磨 20 min,得到 B 组混合物.将 A 与 B 混合,研磨 30 min,放置 2 h 后用丙酮反复洗涤,然后干燥,并在 660 °C 焙烧 2 h.将焙烧后的样品溶于去离子水中,反复清洗以除去 NaCl, KCl 和可溶性反应残留物.再经分离和烘干,即得 SnO₂ 纳米棒样品.

1.2 SnO₂ 纳米棒的表征

SnO₂ 纳米棒的物相采用日本 Rigaku D/max-3BX 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测定, Cu K_α 辐射 ($\lambda = 0.15418$ nm),管电压 40 kV,管电流 150 mA,扫描步长 0.02°/s,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 100^\circ$.样品的形貌在 XL30ESEM-TMP 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 JEM-4000EX 型透射电子显微镜 (TEM, 加速电压 200 kV) 上观测. X 射线光电子能谱 (XPS) 测定在美国物理电子公司 PHI 5500 型光电子能谱仪上进行,以 Mg K_α 为激发源,功率 200 W.样品预先进行抽真空 ($< 2.0 \times 10^{-9}$ Pa) 处理,室温下采集谱图.

1.3 SnO₂ 纳米棒的氧化还原性能测试

SnO₂ 纳米棒氧化还原反应采用程序升温还原 (H₂-TPR) 实验进行测试,在美国 Quantachrome 公司 CHEMBET-3000 系统上进行.反应气为 5.0% H₂-95% He 混合气 (流量 10 ml/min),以 10 °C/min

的速率由室温升至 800 °C.

实验同时采用粒径约 5 nm 的 SnO₂ 粉体以及多晶 SnO₂ 粉体材料 (粒径 400~600 nm) 作参比.其中,SnO₂ 纳米颗粒粉体采用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 调制的化学共沉淀法制得^[19];多晶 SnO₂ 粉体为市售样品 (AR, 中国医药集团上海化学试剂公司).

2 结果与讨论

2.1 SnO₂ 纳米棒的表征结果

2.1.1 样品的物相

图 1 为 SnO₂ 纳米棒的 XRD 谱.由图可见,样品的衍射峰尖锐,所有衍射峰都归属于金红石相 SnO₂ (JCPDS 41-1445);没有观察到 NaCl, KCl 和 KBH₄ 等杂质峰,表明样品纯净,结晶较好.

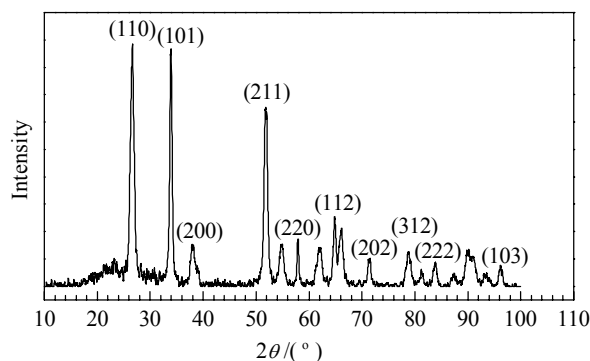


图 1 SnO₂ 纳米棒的 XRD 谱

Fig. 1. XRD pattern of SnO₂ nanorods.

2.1.2 样品的形貌

图 2 为 SnO₂ 纳米棒的 SEM 照片.由图可见,制得的样品为粗细均匀的纳米棒,长度从几百纳米到几个微米,无颗粒残存,因而有利于性能研究.

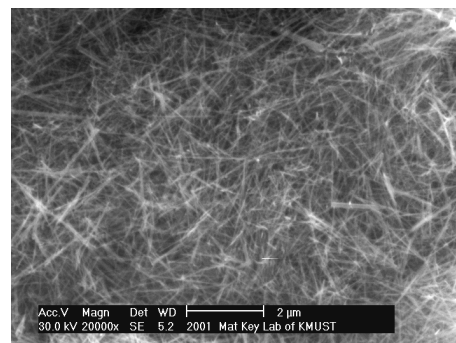


图 2 SnO₂ 纳米棒的 SEM 照片

Fig. 2. SEM image of SnO₂ nanorods.

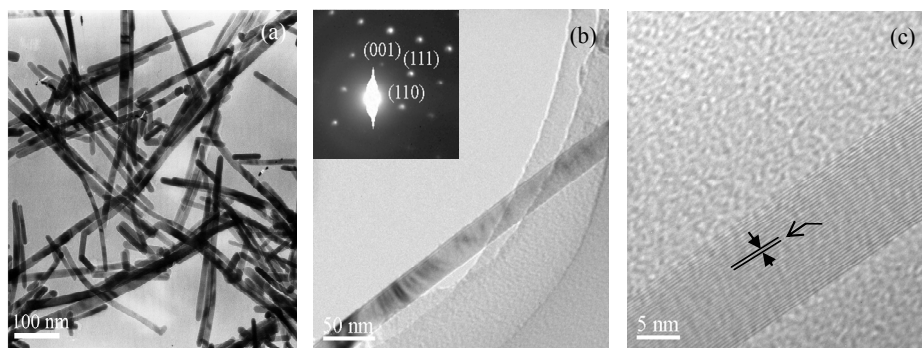
图 3 SnO₂ 纳米棒的 TEM 照片

Fig. 3. TEM images of SnO₂ nanorods. (a) Low magnification; (b) A single SnO₂ nanorod (top insert: selected-area electron diffraction (SAED) pattern); (c) HRTEM.

图 3 为 SnO₂ 纳米棒的 TEM 照片. 由图 3(a) 可见, 样品为棒状, 粗细均匀, 表面光滑, 直径约 15 nm, 长 0.8~2 μm. 由图 3(b) 可以看出, 单根纳米棒的表面光滑, 边缘结晶较完好, 无明显缺陷存在. SAED 照片显示, 晶体的衍射斑点清晰, 呈周期性分布, 按完整的单晶体特征呈四边形排列. 依据金红石结构 SnO₂ 的晶体学参数计算得到, SnO₂ 晶体的 (110), (001) 和 (111) 晶面相对应的晶面间距分别为 0.334 7, 0.318 7 和 0.230 9 nm; (110) 和 (001) 晶面间夹角为 90°; (001) 和 (111) 晶面间夹角为 45.42°. 由 SAED 照片中衍射斑点间的距离计算得到, 距离中心斑点最近的 3 个衍射斑点的距离分别为 $L_1 = 12.598\ 85\ \text{nm}$, $L_2 = 13.474\ 58\ \text{nm}$, $L_3 = 18.418\ 08\ \text{nm}$. 由晶面间距 d 和 L 之间关系公式可以得到 3 个衍射斑点对应晶面的间距分别为 $d_1 = 0.334\ 2\ \text{nm}$, $d_2 = 0.312\ 4\ \text{nm}$, $d_3 = 0.228\ 6\ \text{nm}$. 测量得到 L_1 和 L_2 间的夹角约 89.9°, L_1 和 L_3 间的夹角约 46.2°. 实际测量值与理论计算值相符. 因此, 按金红石 SnO₂ 结构进行标定, 距离 SnO₂ 纳米棒电子衍射中心斑点最近的 3 个衍射斑点对应的晶面指数可依次标定为 (110), (001) 和 (111). 由图 3(c) 可以看到典型的 SnO₂ 纳米棒的晶格衍射条纹.

以上结果表明, SnO₂ 纳米棒表面光滑, 结构完整无缺陷. 纵向条纹间距为 0.346 nm, 对应于 SnO₂ (110) 晶面的条纹间距, 即 SnO₂ 纳米棒的纵向是沿 (110) 晶面生长的.

2.1.3 样品的 XPS 谱

图 4 为 SnO₂ 纳米棒的 XPS 谱. 如图 4(a) 可以看出, Sn 的电子结合能分别为 494.5 和 486.0 eV, 分

别对应于 Sn 3d_{3/2} 和 Sn 3d_{5/2}, 两峰间的间隙为 8.5 eV, 接近于 SnO₂ 标准 XPS 谱中的 Sn 3d 数据. 由图 4(b) 可以看出, O 峰的峰形不对称, 经拟合后可分离为两个峰, 一个位于 530.6 eV, 对应于 O 1s, 是 SnO₂ 的晶格氧 (标准值 530.6 eV); 另一个位于 531.9 eV, 是 SnO₂ 纳米棒的表面氧. 根据 Sn 峰和 O 峰的强度, 可计算出 SnO₂ 纳米棒中 O 和 Sn 原子的浓度比为 1.76, 而 SnO₂ 纳米粉体和市售多晶 SnO₂ 粉体中 O 和 Sn 原子的浓度比分别为 1.89 和 1.97. 这表明

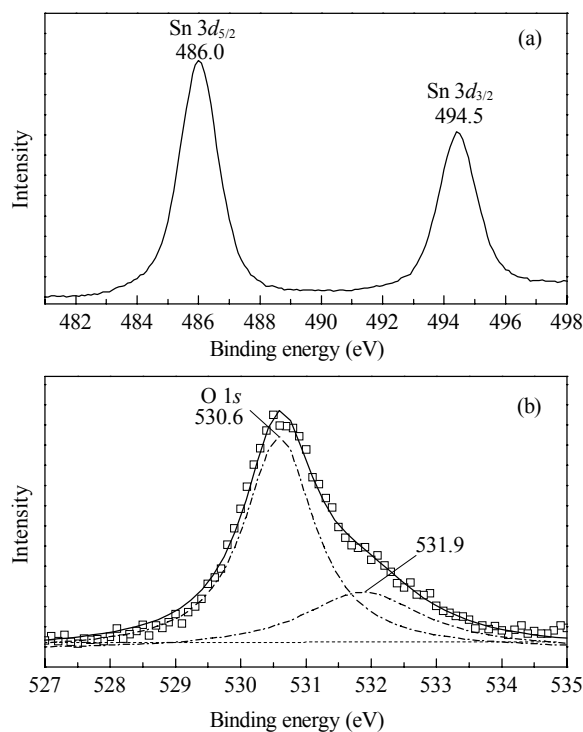
图 4 SnO₂ 纳米棒的 XPS 谱

Fig. 4. XPS profiles of SnO₂ nanorods. (a) Sn 3d; (b) O 1s.

SnO₂ 纳米棒表面晶体严重偏离了 O 和 Sn 原子的化学计量比 2, 存在较多的氧缺位. 这对研究 SnO₂ 纳米棒的氧化还原催化性能具有十分重要的意义.

2.2 SnO₂ 纳米棒的氧化还原特性

H₂-TPR 谱可以给出样品中金属离子氧化能力的强弱以及样品中表面吸附氧、表面晶格氧和体相晶格氧的活动性能和样品稳定性等方面的信息^[20,21]. 在 H₂-TPR 过程中, 不仅高价金属离子被还原为低价离子或金属原子, 而且氧化物表面或体相的氧必须同时参与还原过程. 因此, 样品还原峰既反映金属离子的氧化性, 又反映氧与氢的反应性能, 即氧化活性. 氧化活性与晶格氧的缺位情况有关, 氧缺位浓度越大, 氧化活性越高. 而氧化活性又影响 SnO₂ 的还原温度.

图 5 为不同 SnO₂ 样品的 H₂-TPR 谱. 可以看出, 在多晶 SnO₂ 粉体样品上, 当温度升到 720 °C 时才有还原峰出现, 且反应剧烈, 耗氢量很大; 到 780 °C 时仍有氢消耗. 该峰对应的是晶格氧与 H₂ 的反应过程. 文献[15]研究表明, 纯 SnO₂ 的还原温度为 775 °C. 由此可见, 多晶 SnO₂ 粉体表面吸附的氧较少, 表面氧缺位浓度小, 因此没有表面氧的还原反应发生. SnO₂ 纳米颗粒的还原反应分两个阶段: 第一个阶段位于 380~560 °C, 此时曲线陡峭耗氢量较大, 对应于纳米 SnO₂ 颗粒表面氧与 H₂ 的反应过程; 在 560 °C 以后进入第二个阶段, 此阶段耗氢量更大, 一直到 780 °C 还原反应也未减弱. 此阶段对应的是 SnO₂ 体相晶格氧与 H₂ 的反应过程. 由此可知,

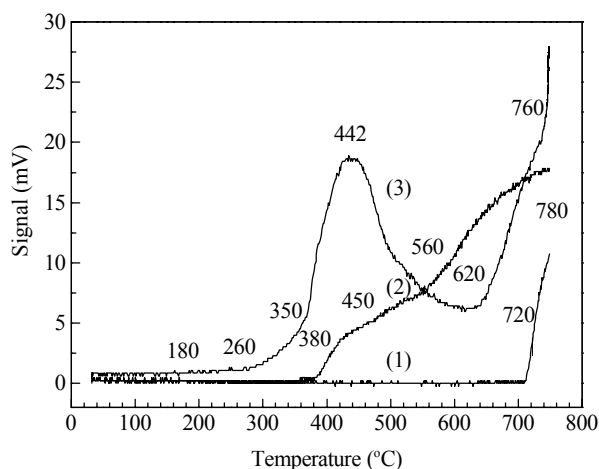


图 5 不同 SnO₂ 样品的 H₂-TPR 谱

Fig. 5. H₂-TPR profiles of different SnO₂ samples. (1) Polycrystalline; (2) Nanoparticle; (3) Nanorod.

SnO₂ 纳米颗粒在 380 °C 即可与 H₂ 发生还原反应, 比多晶 SnO₂ 粉体具有更高的表面氧活性, 但在低温下也未发生表面吸附氧的还原反应.

由 SnO₂ 纳米棒的 H₂-TPR 谱可以看出, SnO₂ 纳米棒的还原反应分三个阶段: 第一个阶段位于 180~260 °C, 此时曲线平缓, 还原反应缓慢, 但有明显的氢耗反应发生, 说明 SnO₂ 纳米棒在 180 °C 的低温下即具有缓慢的 H₂ 还原能力; 第二阶段在 350~620 °C, 在 442 °C 附近出现较大的耗氢峰, 耗氢量很大; 在 620 °C 以后开始进入第三阶段, 此时曲线陡峭, 耗氢反应剧烈, 耗氢量极大, 一直到 760 °C 氢消耗反应也未减弱. 由此可见, SnO₂ 纳米棒的还原起始温度比 SnO₂ 纳米颗粒的低约 200 °C, 在 442 °C 附近的还原反应比 SnO₂ 纳米颗粒的反应剧烈.

SnO₂ 纳米棒是一维材料, 是在两个维度上受限的材料体系, 其表面含有大量的表面悬键、不饱和键和氧缺位, 对气体具有较强的吸附能力. XPS 结果表明, SnO₂ 纳米棒表面存在大量的表面吸附氧, 因而具有较好的氧化能力; 吸附氧越多, 表面氧活性越高, 氧化能力则越强. SnO₂ 纳米棒还原反应的起始温度较低, 说明 SnO₂ 纳米棒比 SnO₂ 纳米颗粒具有更高的表面氧活性. 因此, SnO₂ 纳米棒在低温 (180 °C) 下就可以发生还原反应. SnO₂ 纳米棒的还原反应有以下两个过程.

(1) SnO₂ 纳米棒的脱附 O⁻ 反应. 文献[22,23]结果表明, SnO₂ 表面的吸附氧存在 O, O₂⁻ 和 O⁻ 等形式, 室温下可以观察到 O₂⁻, 150 °C 时 O₂⁻ 开始解吸, 160 °C 时向 O⁻ 转变, 在 177 °C 以上主要以 O⁻ 离子形式存在, 520 °C 时 O⁻ 开始解吸. 氧在纳米 SnO₂ 表面存在物理和化学吸附. 在室温下, 首先进行物理吸附 (O_{2(gas)} → O_{2(ads)}), 物理吸附的氧分子在获得一个电子后, 在 160 °C 左右形成化学吸附 (O_{2(ads)} + e⁻ → O_{2⁻(ads)}), 在 160~520 °C 时 O_{2⁻(ads)} 可以进一步转化为 O⁻_(ads) 形式 (O_{2⁻(ads)} + e⁻ → 2O⁻_(ads)), O⁻_(ads) 的活性很高, 可以与吸附在 SnO₂ 表面上的还原性气体离子基团迅速反应. 在 H₂-TPR 过程中, O_{2⁻(ads)} 或 O⁻_(ads) 与 H₂ 反应, 在 180 °C 附近, O_{2⁻(ads)} + 2H₂ → 2H₂O + e⁻. 由于 O_{2⁻(ads)} 活性较低, 与 H₂ 发生的氧化还原反应较缓慢, 耗 H₂ 量较少; 在较高温度 (260~350 °C) 下, O⁻_(ads) + H₂ → H₂O + e⁻, O⁻_(ads) 活性很高, 能迅速与 H₂ 发生较剧烈反应, 耗 H₂ 量很多.

但 SnO₂ 纳米棒表面吸附氧的量十分有限, 这一反应过程因吸附氧很快消耗殆尽而结束, 因此反应迅速, 持续时间短.

(2) SnO₂ 纳米棒晶格氧的还原反应. SnO₂ 纳米棒表面晶格氧与 H₂ 直接接触, 脱附 O⁻_(ads) 反应结束后, 发生表面晶格氧的还原反应. XPS 结果表明, SnO₂ 纳米棒表面存在严重的氧缺位. 这说明 SnO₂ 纳米棒表面晶格氧具有较好的氧化活性, 因此在 350 °C 就可以使 H₂ 发生氧化, 比 SnO₂ 纳米颗粒使 H₂ 发生氧化的温度降低约 30 °C. 随着温度的升高, 氧化还原反应逐渐加剧, 氢耗量迅速增多, 在 442 °C 达到最高值, 于 620 °C 结束, 对应于第一、二还原反应阶段.

表面晶格氧被还原后留下了大量的氧空位, 在一定温度下体相晶格氧扩散到表面氧空位. 体相晶格氧移到表面后就被 H₂ 还原, 但该扩散过程进行得较困难, 需要获得足够的能量后才能发生氧扩散. 因此, 只有达到一定的高温时体相晶格氧才能发生扩散, 即在 620 °C 以后 SnO₂ 纳米棒的体相晶格氧开始与 H₂ 发生氧化还原反应, 对应于第三还原反应阶段.

由此可见, SnO₂ 纳米棒的 H₂ 还原反应机理为“脱附 O⁻反应 + 晶格氧还原反应”.

3 结论

采用添加 NaCl-KCl 和表面活性剂的室温固相反应合成 SnO₂ 纳米颗粒前驱物, 在 NaCl-KCl 熔盐介质中生长形成具有金红石结构的 SnO₂ 纳米棒, 其在 180 °C 的低温下就能与 H₂ 发生氧化还原反应. 在升温过程中该反应分成脱附 O⁻、表面晶格氧还原和体相晶格氧还原三个阶段. SnO₂ 纳米棒的氧化还原能力和催化活性较高, 具有较好的应用前景.

参 考 文 献

1 Hunag M H, Mao S, Feik H, Yan H, Wu Y, Kind H, Weber

- E, Russo R, Yang P. *Science*, 2001, **292**: 1897
- 2 Zhang D H, Li C, Han S, Liu X L, Tang T, Jin W, Zhou C W. *Appl Phys Lett*, 2003, **82**: 112
- 3 Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. *Science*, 2001, **291**: 1947
- 4 Zhao H Y, Li Y H, Yang L F, Wu X H. *Mater Chem Phys*, 2008, **112**: 244
- 5 Liu B, Zeng H C. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 5867
- 6 Sberveglieri G, Baratto C, Comini E, Faglia G, Ferroni M, Ponzoni A, Vomiero A. *Sensors Actuators B*, 2007, **121**: 208
- 7 Chen Y Q, Cui X F, Zhang K, Pan D Y, Zhang S Y, Wang B, Hou J G. *Chem Phys Lett*, 2003, **369**: 16
- 8 Li M, Lu Q H, Li Y N, Qian X F. *Electrochem Solid-State Lett*, 2007, **10**: K33
- 9 刘赵穹, 马骏, 杨锡尧. 催化学报 (Liu Zh Q, Ma J, Yang X Y. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 297
- 10 刘赵穹, 马骏, 张昭良, 梁均方, 杨锡尧. 催化学报 (Liu Zh Q, Ma J, Zhang Zh L, Liang J F, Yang X Y. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 302
- 11 刘赵穹, 马骏, 杨锡尧. 催化学报 (Liu Zh Q, Ma J, Yang X Y. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 624
- 12 王连驰, 山添升. 化学传感器 (Wang L Ch, Shan T Sh. *Chem Sensor*), 1990, **10**(2): 11
- 13 曾玉凤, 刘自力, 刘宏伟. 催化学报 (Zeng Y F, Liu Z L, Liu H W. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 253
- 14 Nishiyama S, Kubota T. *J Mol Catal A*, 1997, **120**: L17
- 15 罗晓鸣, 陈懿, 韩世莹. 催化学报 (Luo X M, Chen Y, Han Sh Y. *Chin J Catal*), 1992, **13**: 257
- 16 刘平, 周廷云, 林华香, 傅贤智. 物理化学学报 (Liu P, Zhou T Y, Lin H X, Fu X Zh. *Acta Phys-Chim Sin*), 2001, **17**: 265
- 17 颜秀茹, 白天, 霍明亮, 张月萍, 郭秀盈. 催化学报 (Yan X R, Bai T, Huo M L, Zhang Y P, Guo X Y. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 120
- 18 赵鹤云, 柳清菊, 吴兴惠, 赵怀志. 功能材料 (Zhao H Y, Liu Q J, Wu X H, Zhao H Zh. *J Funct Mater*), 2005, **36**: 1634
- 19 Wang Y D, Ma C L, Sun X D, Li H D. *Inorg Chem Commun*, 2002, **5**: 751
- 20 Zhao Z, Yamada Y, Ueda A, Sakurai H, Kobayashi T. *Catal Today*, 2004, **93-95**: 163
- 21 Liu J, Zhao Z, Xu C M, Duan A J. *Appl Catal B*, 2008, **78**: 61
- 22 Morrison S R. *Sensors Actuators*, 1987, **12**: 425
- 23 Bielanski A, Haber J. *Catal Rev-Sci Eng*, 1979, **19**: 1