

SnO₂ 纳米片阵列的制备及其在新能源器件领域的研究^{*}

王唯一¹, 岳红彦², 宋姗姗², 张宏杰², 关恩昊², 姜大川¹

(1.大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024;

2.哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘 要: SnO₂ 纳米片阵列作为一种具有独特介孔结构的三维纳米材料, 不仅具备 SnO₂ 纳米片具有大的比表面积, 规则有序的孔道结构, 狭窄的孔径分布特点, 其三维立体结构也提高了材料的电化学性能, 具有极好的导电、氧化和催化性能, 是理想的储能电池电极材料和生物传感器的检测材料。综述以各种制备高质量, 大比表面积 SnO₂ 纳米片阵列的方法及其在新型能源器件方面的应用现状为主, 并对其未来发展趋势进行了展望。

关键词: SnO₂ 纳米片阵列; 制备方法; 电池; 生物传感器

中图分类号: O614.4; TN304

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2019.09.006

0 引 言

SnO₂ 作为一种 n 型宽禁带半导体材料, 属立方晶系, 具有多种光学和电学特性, 成本低、毒性低, 具有较高的热稳定性, 其熔点可达 1 630 ℃^[1], 是一种理想的生物检测材料^[2]。SnO₂ 也具有极好的催化性能, 常用来检测大气中的污染气体^[3]和人体内部的生物大分子^[4]。同时, 其理论 Li 离子存储容量为 (790 mAh/g)^[5], 将 SnO₂ 制备成纳米片阵列结构不仅具备材料质量轻、尺寸大、厚度薄的特点, 其三维结构也增加了材料与电解液的接触面积, 是作为储能电池电极的理想材料^[6]。

生物传感器和储能电池是新型能源器件中的两个重要方向。生物传感器是利用生物要素与物理化学检测要素组合在一起对被分析物进行检测的装置^[7]。大的比表面积, 高检测活性材料是目前传感器检测研究的主流材料^[8]。将 SnO₂ 纳米片以阵列的形式生长在石墨烯表面形成一种复合材料, 不仅使材料具备石墨烯的优良性能, 更具有 SnO₂ 耐腐蚀性能, 大的比表面积有利于被测物质更好的吸附, 从而提高传感器的灵敏性^[9]。新型储能电池是一种具有功率密度高、充电时间短、使用寿命长、温度特性好、节约能源和绿色环保等特点的电化学元件^[10-14]。

广泛应用于便携式电子产品和电动汽车中, 目前已被开发出的电极材料为碳材料, 如碳纳米管^[15]、活性炭^[16]、石墨烯^[17]等。目前主要利用 SnO₂ 纳米片阵列高度多孔的结构, 方便电解质进行快速质量传输和电子转移, 提高充放电时的存储电荷量。本研究综述以如何制备 SnO₂ 纳米片阵列为主, 分析了各种方法的优缺点, 并总结了 SnO₂ 纳米片阵列在储能电池和

生物传感器方面的应用。

1 SnO₂ 纳米片阵列的制备方法

目前 SnO₂ 纳米片需要在一定模板表面上才能生长出形貌与性能都较为稳定的阵列结构, 因此一般采用化学气相沉积法^[18]和水热合成法^[19]制备 SnO₂ 纳米片阵列。

化学气相沉积法是指将含有 Sn 元素的物质作为蒸发源, 在高温和气态的环境下借助空间气相化学反应在基体表面沉积固态薄膜的生产过程。Zhang 等^[20]以 Sn 粉作为基材, 碳布为载体成功在碳布表面制备出团簇形的 SnO₂ 纳米片阵列, 但该方法制备出的阵列形貌分布不规范, 成本较高, 需要对实验方案进行改进以获取更好的阵列形貌。水热合成法是指以去离子水作为反应介质, 反应釜作为反应容器, 通过加热反应釜, 制造高温高压环境的一种材料制备方法。一般选择 SnCl₄ · yH₂O 作为 Sn 源, 弱碱 (NH₃ · H₂O、NH₄F) 提供氢氧根离子, 合适的模板对于产品形貌的尤为重要^[21-23]。在利用水热合成法制备 SnO₂ 纳米片阵列时, 常用的模板一般有泡沫镍、金属 (钛箔、铝箔、铜箔)、合金、石墨烯、石墨等作为模板, 先在烧杯中形成 Sn(OH)₂ 溶液, 用盐酸预先清洗模板, 然后将溶液和模板放入反应釜中, 经过高温高压、热处理工艺后, 用盐酸溶液清洗, 无水乙醇和去离子水清洗、干燥, 最终得到 SnO₂ 纳米片阵列。水热合成法制备材料的优点易于控制产物的形貌, 能够保持材料的规则性和完整性, 有利于对材料性能的检测。可以通过改变原材料的比例从而生长出满足不同需要的阵列结构, 是目前科研人员最常用的制备 SnO₂ 纳米片阵列方法。

^{*} 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (5197041642); 黑龙江省自然科学基金资助项目 (LC2015020)

收到初稿日期: 2019-04-03

收到修改稿日期: 2019-08-03

通讯作者: 姜大川, E-mail: Willian@ mail.dlut.edu.cn

作者简介: 王唯一 (1994—), 男, 河南周口人, 硕士, 师承姜大川副教授, 研究方向为新能源材料及应用。

2 SnO₂ 纳米片阵列在新能源器件中的应用

通过科学的研究发现,SnO₂ 纳米片阵列具备出色的光学、力学和电学性质,优异的导电性和良好的力学性能以及大的比表面积为材料带来了广泛的应用前景。目前研究最广泛的是将 SnO₂ 纳米片阵列与石墨烯材料相复合产生协同效应提高材料的综合性能,并将其应用在生物传感器和储能电池中。

2.1 SnO₂ 纳米片阵列在生物传感器方面的应用

SnO₂ 是一种重要的半导体传感器材料,化学稳定性好,具备良好的电子流动性和高电子态密度,电化学传感性能优异^[24]。目前利用 SnO₂ 纳米片阵列制备的生物传感器主要用于检测葡萄糖、乙醇。

葡萄糖是能直接参与到人体新陈代谢的重要营养物质,在生物医疗检测方面需要传感器能快速准确的对葡萄糖进行检测。Zhu 等^[25]采用 Hummers 法^[26]制备氧化石墨烯(GO),然后用 SnCl₂ 作为还原剂,聚二甲基氯化铵(PPDA)辅助液相法在石墨烯片表面自组装生长 SnO₂ 纳米片阵列复合材料,接着通过静电吸附作用,用 Au@Pt 纳米粒子对复合材料的表面进行修饰作为检测葡萄糖的传感器。对葡萄糖的线性检测范围是 2~20 mmol/L,该检测范围内的灵敏度为 20.3 μA/mM,该材料的检测限和灵敏度明显高于其它材料。

乙醇是一种易燃物,也是酒精饮料中的重要组成部分。Zhang 等^[27]将 SnCl₄·5H₂O(0.1 mol/L)和 CO(NH₂)₂(0.1 mol/L)混合后放入反应釜中,利用水热合成法获得 SnO₂ 纳米片,然后将糊状的 SnO₂ 纳米片均匀的涂覆在氧化铝(Al₂O₃)陶瓷表面,通过热处理工艺在陶瓷表面获得介孔状的 SnO₂ 纳米片阵列。根据试验结果可知,介孔状的单个 SnO₂ 纳米片的比表面积可达 44.23 m²/g。该材料对浓度为 1×10⁻⁴~2×10⁻⁴ 范围内乙醇的持续响应时间为 40 d,在其它气体(H₂、CO、C₆H₆ 等)的干扰下,传感器对乙醇分子具有良好的选择性。相对于以往的 SnO₂ 传感器,相同条件下,响应时间大大缩短。Sun 等^[28]将 SnSO₄(0.1 g)和 Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 混合后放入反应釜中,在甘油水溶液和盐酸溶液的辅助下利用水热合成法制备三维结构的 SnO₂ 纳米片阵列。将三维形貌的 SnO₂ 纳米片阵列与水进行混合后均匀涂覆在 Al₂O₃ 管上,作为检测乙醇分子的生物传感器。电化学测试结果表明,该传感器对乙醇分子的灵敏性良好,对 6×10⁻⁵ 的乙醇响应时间在 11 s 以下,在甲醛(HCHO)和丙酮(C₃H₆O)共同存在的条件下,该传感器具有良好的选择性和循环稳定性。Liu 等^[29]将 SnCl₂·2H₂O 与 C₆H₅Na₃O₇·2H₂O 和去离子水在反应釜中搅拌混合,通过改变反应物的比例结合水热合成法制备层层堆叠形貌的 SnO₂ 纳米片阵列。根据

电化学测试结果,与传统的 SnO₂ 传感器相比,相同乙醇浓度条件下,三维层叠状的 SnO₂ 纳米片传感器的响应值明显高于传统块体 SnO₂ 传感器。在浓度为 5×10⁻⁶~5×10⁻⁴ 范围内的乙醇具有良好的灵敏度和循环稳定性,在甲醇(CH₃OH)、HCHO、二乙醚(C₄H₈O₂)、甲苯(C₇H₈)、C₃H₆O、苯(C₆H₆)、氨(NH₃)的干扰作用下,传感器表现出对乙醇的良好选择性。

2.2 SnO₂ 纳米片阵列在储能电池方面的应用

Zhao 等^[30]利用利用泡沫镍为模板,NH₄F 辅助通过水热合成法在泡沫镍表面生长 SnO₂ 纳米片阵列。用 1 mol/L 的 HCl 溶液刻蚀 10 min 除去表面的 NiO 薄膜,无水乙醇和去离子水进行清洗、干燥,将 SnCl₂·2H₂O 和去离子水进行混合,室温下将 NH₄F 溶解入混合溶液,然后搅拌 30 min,将泡沫镍和反应溶液放入反应釜中,密封,180 °C 下保温 24 h,去离子水和无水乙醇冲洗、干燥,得到 SnO₂ 纳米片阵列/泡沫镍。将材料应用在锂电池的电极材料中。电极材料的初始放电容量为 1 800 mAh/g,稳定电容量为 674.9 mAh/g。50 次循环后,电流速率 5 C,稳定电容量为 400 mAh/g,电流速率 0.5 C 时,稳定电容量 674.9 mAh/g。

Zhang 等^[31]利用 3 mol/L 的 HCL 溶液刻蚀 5 min 除去钛箔表面的 TiO₂ 薄膜,将尿素(Sigma-Aldrich, 0.5 g)、巯基乙酸(Sigma-Aldrich, 10 μL)、盐酸(37% (质量分数),Merck, 0.5 mL)和 40 mL 的去离子水在室温下混合搅拌至澄清溶液,将 0.1 g 的 SnCl₂·2H₂O 与澄清溶液进行混合,将混合溶液和处理后的铜箔放入反应釜中,密封,120 °C 下保温 6 h,去离子水和无水乙醇冲洗、60 °C 空气中干燥,利用水热合成法在钛箔模板上制备出单层的 SnO₂ 纳米片阵列,以单层的 SnO₂ 纳米片为模板多次重复实验过程,即可在钛箔表面生长出多层的 SnO₂ 纳米片,以 1 °C/s 的速率对材料进行加热,500 °C 下保温 6 h,在铜箔表面制备出 SnO₂ 纳米片阵列。单层的 SnO₂ 纳米片阵列的厚度为 250 nm,1 cm² 的基板上单层 SnO₂ 纳米片阵列的质量为 0.4 mg。将材料应用于电极材料中,电流密度为 200 mA/g 时,双层 SnO₂ 纳米片阵列的初始放电容量为 1 576 mAh/g,单层 SnO₂ 纳米片阵列的初始放电容量为 1 196 mAh/g,电流密度为 1 500 mA/g 时,稳定电容量为 400 mAh/g,实验证明通过基板上逐层堆积 SnO₂ 纳米片阵列可以提高电极材料的负载能力,获得更高的电极能量密度且形貌结构稳定。

Ding 等^[32]先利用 Hummers 法^[26]制备 GO,然后通过水热合成法在石墨烯表面生长 SnO₂ 纳米片阵列。将 GO 溶液(0.2 g/L)与 300 mg 的 SnCl₂·2H₂O 室温下搅拌 24 h,将获得的黑色悬浮液放入反应釜中,密封,离心 30 min,用去离子水冲洗,100 °C 空气中干燥,从而在石墨烯片表面生长 SnO₂ 纳米片阵列。将该材料做成锂离子电池的阳极具有较高的电容量和快速的充

放电性能,充电电压 1.2 V,稳定电容量 623 mAh/g,初始放电容量 1 666 mAh/g,循环损失率为 0.51%。测试结果表明,石墨烯增强了锂离子的存储性能,提高了材料的导电性,减弱了电子传输过程中存在的阻力。Ding 等^[33]以化学方法在磺化聚苯乙烯空心球表面生长 SnO₂ 纳米片,除去聚苯乙烯空心球后获得 SnO₂ 纳米片阵列。将得到的材料应用于锂离子电池中,结果表明,电流密度 160 mA/g,初始放电容量 1 790 mAh/g,1.2 V 电压时稳定电容量 677 mAh/g。

Liu 等^[34]以石墨烯为模板,利用水热合成法在其表面生长 SnO₂ 纳米片阵列。通过 Hummers 法^[26]制备 GO,将 0.1 g 的 GO 分散在 20 mL 的去离子水中,将 0.9 g 的 SnCl₂ · 2H₂O 和 2.94 g 的 Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O 放入 GO 溶液中,搅拌 20 min 后,将混合溶液转移到反应釜中,200 °C 保温 16 h,自然冷却至室温,去离子水和乙醇清洗,在 70 °C 下干燥。将得到的材料应用于锂离子电池中进行电化学性能测试,结果表明,电流密度 100 mA/g,初始放电容量为 1 366 mAh/g,稳定电容量为 451 mAh/g。

Zhao 等^[35]利用水热合成法制备 SnO₂ 纳米片阵列。将 SnCl₂ · 2H₂O (7 mmol) 与去离子水 (50 mL) 室温下搅拌 30 min,将 NH₄F (14 mmol) 倒入混合溶液中搅拌 30 min,将消毒后的棉花和混合溶液一起放入反应釜中,180 °C 保温 24 h 后在反应釜中自然冷却至室温,将得到的灰白色沉淀用去离子水和无水乙醇清洗,室温下干燥,得到垂直定向排列的 SnO₂ 纳米片阵列。将得到的材料应用于锂离子电池中进行电化学性能测试,结果表明,电流密度 1 C,初始放电容量为 1 661.7 mAh/g,50 次循环后,电容量为 598.6 mAh/g。

3 结 语

目前,三维纳米材料的制备一直是比较热门的研究课题。文章分析了制备 SnO₂ 纳米片阵列在生物传感器和储能电池领域的应用。研究主要集中在增加材料的比表面积和提高电子传输速率方面,为生物大分子提供更多的附着位点和增加电子的存储量。但是材料在应用方面的发展还存在一定阻碍,改善 SnO₂ 的导电性能、控制表面活性提高电催化反应过程、开发新型制备方法等都是研究的重点内容。水热合成法工艺简单,能有效控制材料的形貌一直是一种主流制备纳米晶体材料的方法。对于提高材料性能而言,将 SnO₂ 纳米片阵列与其它材料形成复合材料,在材料表面修饰纳米粒子获得高性能的复合材料,将是新的研究热点。如何精确控制 SnO₂ 纳米片阵列的形貌大小、介孔结构、选择合适的模板等问题,到目前为止仍就是一个挑战。相信不久的将来这些问题一定能够解决,实现材料的大规模生产。

参考文献:

[1] Yasuda K, Yoshimura A, Katsuma A, et al. Low-tem-

- perature complete combustion of volatile organic compounds over novel Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃ catalysts[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2012, 85(4): 522-526.
- [2] Das S, Jayaraman V. SnO₂: a comprehensive review on structures and gas sensors[J]. Progress in Materials Science, 2014, 66(1): 112-255.
- [3] Leite E R, Weber I T, Longo E, et al. A new method to control particle size and particle size distribution of SnO₂ nanoparticles for gas sensor applications[J]. Advanced Materials, 2000, 12(13): 965-968.
- [4] Chen D, Sun X, Guo Y, et al. Acetylcholinesterase biosensor based on multi-walled carbon nanotubes-SnO₂-chitosan nanocomposite[J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2015, 38(2): 315-321.
- [5] Guo J, Chen L, Wang G, et al. In situ synthesis of SnO₂-Fe₂O₃@ polyaniline and their conversion to SnO₂-Fe₂O₃@C composite as fully reversible anode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 246(1): 862-867.
- [6] Chen J S, Lou X W. SnO₂-based nanomaterials: synthesis and application in lithium-ion batteries[J]. Small, 2013, 9(11): 1877-1893.
- [7] Gerard M, Chaubey A, Malhotra B D. Application of conducting polymers to biosensors[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2002, 17(5): 345-359.
- [8] Wang J. Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: a review[J]. Electroanalysis: an International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis, 2005, 17(1): 7-14.
- [9] Choi Y J, Hwang I S, Park J G, et al. Novel fabrication of an SnO₂ nanowire gas sensor with high sensitivity[J]. Nanotechnology, 2008, 19(9): 095-108.
- [10] Yu Z, Tetard L, Zhai L, et al. Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(3): 702-730.
- [11] Frackowiak E. Carbon materials for supercapacitor application[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9(15): 1774-1785.
- [12] Snook G A, Kao P, Best A S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1): 1-12.
- [13] Wang Y, Shi Z, Huang Y, et al. Supercapacitor devices based on graphene materials[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(30): 13103-13107.
- [14] Zhang L L, Zhao X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes [J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(9): 2520-2531.
- [15] Pech D, Brunet M, Durou H, et al. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon[J]. Nature nanotechnology, 2010, 5(9): 651-656.
- [16] Zhi M, Yang F, Meng F, et al. Effects of pore structure on performance of an activated-carbon supercapacitor e-

- electrode recycled from scrap waste tires[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(7): 1592-1598.
- [17] Liu C, Yu Z, Neff D, et al. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density[J]. Nano Letters, 2010, 10(12): 4863-4868.
- [18] Qu D M, Yan P X, Chang J B, et al. Nanowires and nanowire-nanosheet junctions of SnO_2 nanostructures[J]. Materials Letters, 2007, 61(11-12): 2255-2258.
- [19] Wu H B, Chen J S, Lou X W, et al. Synthesis of SnO_2 hierarchical structures assembled from nanosheets and their lithium storage properties[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(50): 24605-24610.
- [20] Zhang S, Yin B, Jiao Y, et al. Nanosheet based SnO_2 assemblies grown on a flexible substrate[J]. Applied Surface Science, 2014, 305(2): 626-629.
- [21] Sun P, Zhao W, Cao Y, et al. Porous SnO_2 hierarchical nanosheets: hydrothermal preparation, growth mechanism, and gas sensing properties[J]. Cryst Eng Comm, 2011, 13(11): 3718-3724.
- [22] Wang H, Rogach A L. Hierarchical SnO_2 nanostructures: recent advances in design, synthesis, and applications[J]. Chemistry of Materials, 2013, 26(1): 123-133.
- [23] Wang L, Wang S, Wang Y, et al. Synthesis of hierarchical SnO_2 nanostructures assembled with nanosheets and their improved gas sensing properties[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 188(1): 85-93.
- [24] Liu Y, Koep E, Liu M. A highly sensitive and fast-responding SnO_2 sensor fabricated by combustion chemical vapor deposition[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(15): 3997-4000.
- [25] Zhu C, Fang Y, Wen D, et al. One-pot synthesis of functional two-dimensional graphene/ SnO_2 composite nanosheets as a building block for self-assembly and an enhancing nanomaterial for biosensing[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(42): 16911-16917.
- [26] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. Carbon, 2007, 45(7): 1558-1565.
- [27] Zhang L, Yin Y. Hierarchically mesoporous SnO_2 nanosheets: hydrothermal synthesis and highly ethanol-sensitive properties operated at low temperature[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 185(1): 594-601.
- [28] Sun P, Mei X, Cai Y, et al. Synthesis and gas sensing properties of hierarchical SnO_2 nanostructures[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 187(1): 301-307.
- [29] Liu Y, Jiao Y, Zhang Z, et al. Hierarchical SnO_2 nanostructures made of intermingled ultrathin nanosheets for environmental remediation, smart gas sensor, and supercapacitor applications[J]. ACS applied materials & interfaces, 2014, 6(3): 2174-2184.
- [30] Zhao X, Liu B, Hu C, et al. In situ growth of hierarchical SnO_2 nanosheet arrays on 3D macroporous substrates as high-performance electrodes[J]. Chemistry-A European Journal, 2014, 20(2): 467-473.
- [31] Zhang L, Wu H B, Lou X D W. Growth of SnO_2 nanosheet arrays on various conductive substrates as integrated electrodes for lithium-ion batteries[J]. Materials Horizons, 2014, 1(1): 133-138.
- [32] Ding S, Luan D, Boey F Y C, et al. SnO_2 nanosheets grown on graphene sheets with enhanced lithium storage properties[J]. Chemical Communications, 2011, 47(25): 7155-7157.
- [33] Ding S, Lou X W D. SnO_2 nanosheet hollow spheres with improved lithium storage capabilities[J]. Nanoscale, 2011, 3(9): 3586-3588.
- [34] Liu H, Huang J, Xiang C, et al. In situ synthesis of SnO_2 nanosheet/graphene composite as anode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013, 24(10): 3640-3645.
- [35] Zhao X, Liu B, Cao M. Engineering microtubular SnO_2 architecture assembled by interconnected nanosheets for high lithium storage capacity[J]. Rsc Advances, 2015, 5(38): 30053-30061.

SnO_2 nanosheet arrays: preparation and application in new energy devices

WANG Weiyi¹, YUE Hongyan², SONG Shanshan², ZHANG Hongjie²,

GUAN Enhao², JIANG Dachuan¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: As a kind of three-dimensional nanomaterial with unique mesoporous structure, SnO_2 nanosheet arrays only have the characteristics of large specific surface area, regular and orderly pore structure and narrow pore size distribution, but also improve the electrochemical performance of the material by its three-dimensional structure. With excellent conductivity, oxidation and catalysis, it is an ideal electrode material for energy storage battery and detection material for biosensors. The methods of preparing SnO_2 nanosheet arrays with high quality and large specific surface area and applications in new energy devices were reviewed, and the future development trend was also prospected.

Key words: SnO_2 nanosheet arrays; preparation methods; battery; biosensor