

研究通讯 ·

## 以 SBA-16 为模板电沉积生长多孔氧化铁纳米线阵列

史克英 辛柏福 池玉娟 付宏刚<sup>\*,\*</sup>

(黑龙江大学化学化工与材料学院物理化学实验室 哈尔滨 150080)

**摘要** 采用电化学沉积法以 Mn 改性的三维体心立方结构的介孔 SBA-16 膜为模板制备 Fe 纳米线. 沉积 Fe 后的 SBA-16 膜以 2 % HF 溶解 SiO<sub>2</sub> 骨架, 样品于 550 °C 焙烧 4 h. SEM 和 TEM 的研究结果显示, 所制备的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线互相平行, 孔径均匀. XRD、电子衍射及 HRTEM 研究表明 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线具有(多孔)单晶结构.

**关键词** SBA-16 膜, 电沉积 Fe, 多孔 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线

## Assembling Porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowire Arrays by Electrochemical Deposition in Mesoporous Silica SBA-16 Films

SHI, Ke-Ying XIN, Bai-Fu CHI, Yu-Juan FU, Hong-Gang<sup>\*</sup>

(School of Chemistry and Science Materials, Physical Chemistry Laboratory,  
Heilongjiang University, Harbin 150080)

**Abstract** Fe nanowire arrays were prepared by electro-deposition using 3D Mn-doping SBA-16 film. Fe-deposited SBA-16 film was treated with a 2 % HF aqueous solution to remove the SiO<sub>2</sub> template. The specimen was calcined in air at 550 °C for 4 h. Both SEM and TEM results indicate that the nanowires are paralleled with each other and have uniform diameter. XRD, electron diffraction and HRTEM investigations demonstrate that the crystalline structures of these nanowires are porous crystal of iron oxide.

**Key words** SBA-16 film, electrodeposition of Fe, porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowire

自从 1992 年 Mobil<sup>[1,2]</sup> 公司发明了中孔分子筛后, 中孔分子筛即被广泛地应用于催化剂和组装各种纳米材料<sup>[3]</sup> 的模板, 以合成或组装新的纳米材料, 如: 碳<sup>[4]</sup>、贵金属<sup>[5,6]</sup>、过渡金属氧化物(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米晶体)<sup>[7~10]</sup> 和硫化物<sup>[11]</sup> 等. 采用模板法所制备的纳米材料的物化性能会因为模板不同而完全不同, 并且会产生新的中孔性能, 这些性能将会在工业应用上尤其在催化方面具有巨大的应用价值<sup>[12]</sup>. 本工作以具有体心立方结构的 Mn 改性的 SBA-16<sup>[13]</sup> 膜为模板, 采用电化学沉积法<sup>[14~17]</sup> 沉积金属 Fe. 然后以 2 % HF 酸溶解模板骨架, 得到了具有三维结构的多孔氧化铁纳米棒阵列. 目前国内外相关的研究亦刚刚开始.

### 1 实验部分

将焙烧过的有 SBA-16 分子筛膜的导电玻璃做阴极, 铂

片为对电极, 采用 0.1 ~ 0.05 mol/L 的 Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液为电解液, 电流密度为 0.001 ~ 0.002 A/cm<sup>2</sup>. 沉积 Fe 60 min 左右. 将沉积 Fe 后的中孔分子筛模板用 2 % 的 HF 溶解处理, 然后干燥, 于 550 °C 焙烧 4 h 即得到三维多孔的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线. 所用 SEM 照片在 TECNAI XL 30-FEG 电镜上测得. TEM 照片是在 TECNAI 200 电镜上, 以 200 kV 为工作电压的条件下完成的.

### 2 结果和讨论

SBA-16 膜是高度有序的三维体心立方 (*Im 3 m*) 膜. 图 1 所示的是焙烧后的 SBA-16 膜 [111] 晶面的 TEM 图片. 由图 1 可以看出, SBA-16 膜具有有序度的孔结构, 图中显示 SBA-16 膜通道<sup>[14]</sup> 的平均直径约 80 ~ 90 Å. 孔径分布测定的结果表明, 所制备的 SBA-16 中孔分子筛中心笼孔径约 160 Å 左

\* E-mail: fuhg@vip.sina.com

Received March 12, 2004; revised and accepted June 14, 2004.

国家自然科学基金(Nos. 20171016, 20301006)、黑龙江省杰出青年科学基金(2002)和黑龙江省博士后基金(2004)资助项目.

右. 图 1 中的插图是将 SBA-16 分子筛膜电沉积 60 min Fe 后的 TEM 照片. 图中所显示黑色圆斑点, 就是沉积进去的 Fe. 由图 1 可知, 电沉积金属 Fe 的填充度很高, 几乎所有 SBA-16 膜的孔均被金属 Fe 填充. 将沉积好的样品以 2 % HF 酸溶解, 经焙烧后得到了具有三维结构的多孔氧化铁纳米棒或纳米线阵列 (见图 2). 然后进行 XRD 检测, 结果表明产物是  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  晶体, EDX 能谱分析结果亦表明得到的结果产物成分是氧化铁.

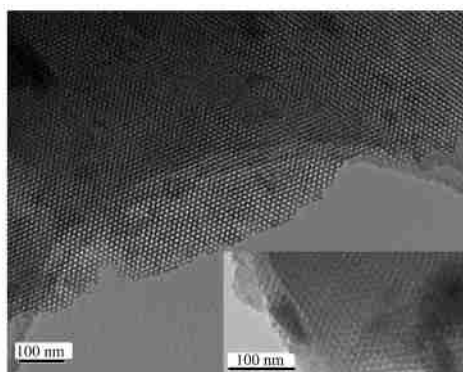


图 1 焙烧后 SBA-16 膜的 TEM 图片

**Figure 1** TEM images of the calcined mesoporous SBA-16 film. The inset beneath the right is the TEM image of Fe-deposition into the SBA-16 film.

图 2 是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米线或阵列的 TEM 和 SEM 图片. 其中图

2a 是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米线阵列的 SEM 图片, 图中是互相平行的直径约 20 ~ 40 nm 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米线. 图 2b 是高分辨 SEM 图片, 图中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米线是三维生长的、状似算盘珠形貌的纳米线, 纳米线最细的部分为 150 Å, 呈三维生长. 显然, 状似算盘珠形貌的纳米线的形状源于 SBA-16 分子筛膜的分子孔道的三维结构, 纳米线中细的地方是通向“笼”<sup>[13]</sup>的通道, 纳米线中似算盘珠形貌的地方则是体心立方的中心“笼”. 由于 SBA-16 分子筛膜在生长时是以其 [111] 晶面垂直于导电玻璃基底的, 这样就以 SBA-16 分子筛孔道为模板, “复制”出如图 2b 所示的三维结构纳米线. 而  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米线的直径较孔道直径变粗的原因是: 原先 SBA-16 分子筛膜孔道内沉积的是 Fe, 而采用 HF 酸溶解二氧化硅骨架并焙烧后, Fe 变成了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 因此, 纳米线变粗.

图 2c 是焙烧后  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米线阵列的 TEM 图,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的纳米线呈现圆柱形. 图 2c 中插入的即是呈现出的圆柱形纳米线阵列的电子衍射图. 由此图可知, 所得到的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米线具有单晶结构. 此外,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米线的高分辨 HRTEM 像 (见图 2d) 显示出清晰的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米线晶体的条纹和纳米孔, 焙烧后的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米线的表面呈现多孔形的“棒”状. 而在图 2d 右下方插入的高倍  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米线顶部的 TEM 图片显示,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米线上孔的密度较大, 但孔径大小不均匀, 有序度较差. 因此, 关于这方面的研究工作还需进一步进行. 由于制备的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米线 (或阵列) 晶体的表面是多孔的, 因此, 可能在多相催化中具有应用价值.

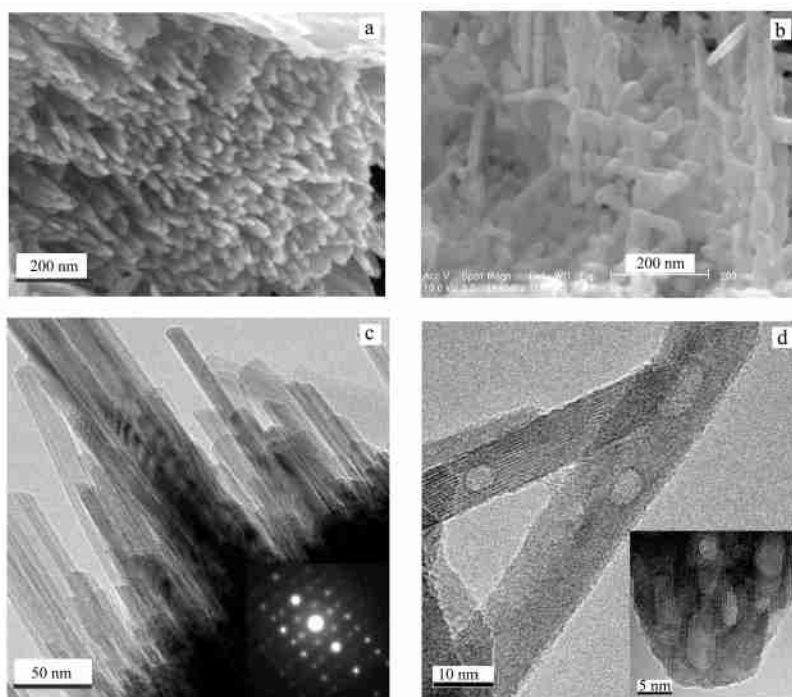


图 2 多孔  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米线的形貌及电子衍射图

**Figure 2** Images of the porous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanowires and electron pattern

(a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanowire arrays; (b) high magnification SEM image showing that the nanorods have a shape of beads on an abacus; (c) cylindrical shaped nanorods arrays (The inset beneath the right is the electron diffraction of (c)); (d) HRTEM image of porous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanowires (The inset is HRTEM of porous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wires)

## References

- 1 Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, 359, 710.
- 2 Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- 3 Ko, C. H.; Ryoo, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2467.
- 4 Ryoo, R.; Joo, S. H.; Kruk, M.; Jaroniec, M. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 677.
- 5 Kang, H.; Jun, Y. W.; Park, J. I.; Lee, K. B.; Cheon, J. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3530.
- 6 Ryoo, R.; Ko, C. H.; Kruk, M.; Antochshuk, V.; Jaroniec, M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11465.
- 7 Zhu, K.; Yue, B.; Zhou, W.; He, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2003**, 98.
- 8 Gash, A. E.; Tillotson, T. M.; Satcher, J. H., Jr; Peco, J. F.; Hrubesh, L. W.; Simpson, R. L. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 999.
- 9 Woo, K.; Lee, H. J.; Ahn, J. P.; Park, Y. S. *Adv. Mater.* **2003**, 15(20), 1761.
- 10 Vayssieres, L.; Beermann, N.; Lindquist, S. E.; Hagfeldt, A. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 233.
- 11 Gao, F.; Liu, Q. Y.; Zhao, D. Y. *Adv. Mater.* **2003**, 15(9), 739.
- 12 Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxide*, VCH Press, New York, **1996**, p. 15.
- 13 Sakamoto, Y.; Kaneda, M.; Terasaki, O. *Nature* **2000**, 408, 449.
- 14 Aral, K. I.; Kang, H. W.; Ishiyama, K.; Kamigaki, T.; Tokunaga, I. *IEEE Trans. Magn.* **1990**, 26(5), 2295.
- 15 Xu, L. B.; Zhou, W. L.; Frommen, C.; Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; Malkinski, L.; Wang, J. Q.; Wiley, J. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 997.
- 16 Arai, K. I.; Wekui, Y.; Ohmori, K.; Tokushima, T. *IEEE Trans. Magn.* **1987**, 23(5), 2245.
- 17 Brown, I. J.; Sotriopoulos, S. *Electrochim. Acta* **2001**, 46(17), 2711.

(A0403127 LU, Y. J.; LING, J.)