

研究简报

纳米晶 SnO_2 粉体的合成

张建荣 高 谦*

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

关键词: 纳米粉体 SnO_2 合成
 分类号: O611.62 O614.43*2 TB321

纯 SnO_2 为禁带宽度达 3.8 eV 的宽带 n-型半导体, 当形成氧空位后在禁带内形成 $E_b = -0.15 \text{ eV}$ 的施主能级, 向导带提供 $10^{15} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 浓度的电子^[1,2]。 SnO_2 是至今应用最广泛的气敏材料, 其突出的优点是化学稳定性好, 气体灵敏度高, 气体选择性可通过掺杂其他元素来实现。 SnO_2 的气敏特性主要决定于粉体的粒径及比表面积^[3,4]。氧化物粉体的表面都有一个深度为德拜长度 L 的电子贫化层(空间电荷层), 当粉体的粒径小于 $2L$ 时, 整个晶粒都形成电子贫化, 从而粉体对还原性气体的灵敏度迅速提高。对于 SnO_2 粉体, 其德拜长度 L 为 3 nm。总体上用作气敏材料的 SnO_2 粉体其粒径应小于 20 nm。此外, SnO_2 还具有其他独特的光学、电学及催化性能, 应用于导电玻璃、太阳能电池、液晶显示 CO 及甲基丙烯醛氢转移的催化反应^[1]。

由于纳米 SnO_2 具有以上优点, 近年来对其合成的研究也成为热点。已探索出多种化学合成方法, 如化学沉淀法^[5]、水热法^[6]、微乳液法^[7]、燃烧合成法^[4]、高分子络合法^[8]、固相法^[9]、Sol-Gel 法^[1,10] 等。以 SnCl_4 或 SnCl_2 为原料的化学沉淀法^[5]、Sol-Gel 法^[5,8,10]、固相法^[9]产物中的 Cl^- 离子极难洗去, 过量洗涤会导致产率降低。残留在粉体中的 Cl^- 离子对粉体性能会产生较大影响, 如增加了粉体的团聚程度, 造成粉体粒径分布不均匀; 对粉体的烧结产生很大影响, 使粉体产生差分烧结, 很难达到较高的致密度; 在应用过程中会对部件产生严重的腐蚀作用^[11]。微乳液法、水热法是制备纳米粉体的好方法,

但其产量较低, 难以大规模推广。以醇盐为原料的 Sol-Gel 法因其原料的价格比较昂贵, 不太适合工业化生产。燃烧合成法具有合成步骤较少, 粉体的粒径可根据氧化剂(HNO_3)/还原剂(燃料)的比例进行调节, 但合成时还原剂的用量过大, 且燃烧时放出的大量 NO_x 、 CO_2 气体还对空气会产生污染。高分子络合法能够通过 Sol-Gel 过程的精确控制有效抑制纳米粒子的聚集生长, 但存在于体系中的有机物通常需要高温才能去除, 而高温又促进了粒子的迅速长大。

本文采用直接沉淀法, 以 Sn 粉为原料, 制备得到纳米 SnO_2 粉, 所得 SnO_2 粉体粒径较小。该法相对于其他方法具有方法简单、洗涤过程方便、成本较低等特点。该法合成纳米 SnO_2 粉体还未见文献报道。

1 实验部分

1.1 样品的合成

以分析纯 Sn 粉原料, 采用直接沉淀法合成纳米 SnO_2 粉体。称取 3 g Sn 粉及少量聚乙二醇(为 Sn 粉质量的 5%, 即 0.15 g)置于圆底烧瓶中, 边搅拌边缓慢加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 溶液形成淡青色透明溶液。再将该透明溶液在磁力搅拌下缓慢滴加到 1:1 (体积比)的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 形成白色胶状沉淀, 至 $\text{pH} = 7$, 反应一段时间后, 将该胶状沉淀陈化一段时间, 抽滤, 再以蒸馏水、无水乙醇各洗涤、抽滤两次, 置于干燥箱内 100°C 烘干 3 h, 研细, 得前驱体。最后将粉体在 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 热处理 2 h, 即得纳米 SnO_2

收稿日期: 2002-12-25。收修改稿日期: 2003-02-12。

国家重点基础研究发展规划资助项目(No. G1999064506)。

* 通讯联系人。E-mail: liangaoc@online.sh.cn

第一作者: 张建荣, 男, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米材料及纳米陶瓷研究。

粉体。

1.2 测试仪器及方法

采用 Netzsch STA 449C 型 TG-DTA 分析仪对前驱体进行差热-热重分析, 空气气氛, 室温至 700℃ 进行测定, 升温速率为 $10.0\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用 Rigaku D/max-2550V 型 X-射线衍射仪进行物相分析, 石墨单色器, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15418\text{nm}$), 扫描速率为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 以粒径为 $28\mu\text{m}$ 的 SiO_2 标样对仪器宽化进行校正, 精确量取 X-射线图上 (100) 晶面峰的半峰宽, 按 Scherrer 公式^[1] $d = \frac{k\lambda}{(B-b)\cos\theta_b}$ 计算粉体晶粒尺寸, 其中 k 取 0.90。粉体的比表面积由 Micromeritics ASAP 2010 型自动吸附比表面积仪测定粉体在液氮温度下的氮气吸附-脱附曲线用 BET 法计算得到, 升温速率为 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 保温时间为 2h, 根据公式 $d = 6/\rho A$ 计算粉体的平均颗粒直径, 其中 ρ 为粉体密度 (SnO_2 粉体为 $6.95\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), A 为粉体的比表面积。采用 JEM-200CX 型 TEM 观察粉体的形貌及颗粒大小。

2 结果与讨论

2.1 样品的 TG-DTA 分析

图 1 为前驱体的差热-热重结果。从 TG 曲线可以看出前驱体在 140℃ 以前的失重非常明显, 为粉体中水分失去所致。粉体中水分子的存在主要有四种形式: 吸附水、结合水、结晶水、结构水, 其与粉体的结合力依次增强, 随热处理温度的升高, 水分依次失去。再升高温度, 仍有少量失重。

从 DTA 曲线可以看出, 粉体在 132℃ 形成很强的吸热峰, 结合失重曲线分析, 验证为前驱体失去水分时吸热所致。粉体在 260℃、460℃ 处出现两个放

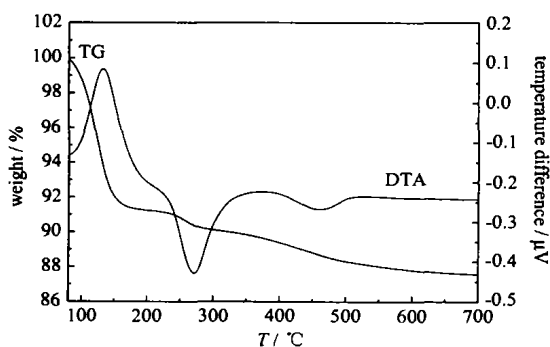


图 1 氧化锡前驱体的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curve of the tin oxide precursor

热峰, 结合该处同时出现的两个失重峰, 可归因于前驱体粉体表面仍未完全洗涤去除的 NO_3^- 离子的分解以及粉体中的聚乙二醇燃烧分解所致。再升高温度, 粉体已无明显的热重效应和热效应, 表明粉体已基本转化为 SnO_2 。

2.2 XRD 分析

图 2 为 SnO_2 粉体经不同温度焙烧 3h 后得到的 XRD 图谱。对照 SnO_2 的标准谱图 (JCPDS 21-1250), 所得粉体都为典型的氧化锡的四方金红石结构。由图还可以看到粉体的 XRD 谱峰呈现明显的宽化行为, 这是由粉体粒径变小所引起的。随焙烧温度的升高, XRD 衍射峰逐步变窄, 表明晶粒逐渐长大。精确量取 (110) 衍射峰的半峰宽, 根据 Scherrer 公式计算 SnO_2 粉体的晶粒尺寸如下表所示。可见 400℃ 以前得到的 SnO_2 粉体小于 6nm, 达到制作气敏材料所需的灵敏度发生突变所要求的尺寸。总体上粉体均可作为气敏材料。同时发现温度对于纳米粉体的尺寸具有很大的影响, 升高温度, 晶粒迅速长大; 而在同一温度下延长保温时间对纳米粉体的尺寸影响不大。

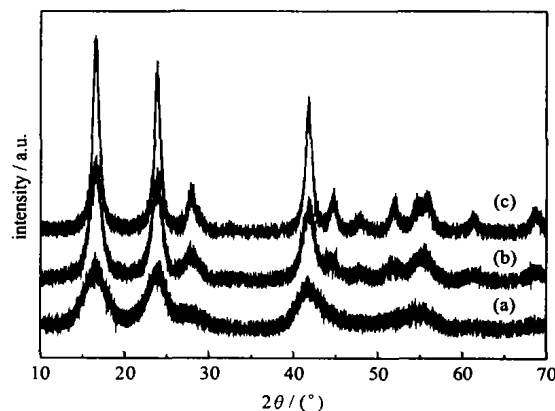


图 2 不同温度下 SnO_2 粉体的 XRD 衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of SnO_2 particles obtained at different temperatures

(a): 300℃; (b): 400℃; (c): 500℃

2.3 BET 分析

对合成的粉体进行 BET 比表面积分析, 其结果如表 1 所示。不同温度下热处理后的 SnO_2 粉体的比表面积均大于文献报道值, 这可能与本实验为由锡的硝酸盐沉淀制备得到, 能够从根本上消除由锡的氯化物合成带来的问题。 Cl^- 的存在增加了前驱体表面羟基氧的数目, 导致粉体在陈化、洗涤、热处理过程

表 1 不同温度下 SnO_2 粉体的比表面积, 平均颗粒直径, 平均晶粒尺寸

Table 1 BET Specific Surface Area, Average Particle and Crystallite Sizes of Powders Obtained at Different Temperatures

calcining temp. / $^{\circ}\text{C}$	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	particle size / nm	crystallite size / nm
300	161.1	5.3	4.5
400	75.0	11.4	5.8
500	32.2	26.6	16

中大量硬团聚的产生。同时实验中加入少量的聚乙二醇, 能够在粉体表面形成一层有机膜, 阻止粉体颗粒之间的相互作用, 因而粉体的比表面积较高。但随着热处理温度的升高, 粉体之间的接触增加, 并且根据热分析结果可知聚乙二醇在温度升高以后, 也会逐步分解, 其作为保护基团的作用也会失去, 团聚增加, 因此粉体的比表面积在相对高温时下降较快。根据比表面积计算得到的粉体的颗粒直径如表 1 所示。该结果与由 XRD 得到的结果相比较, 表明在相对低温时 (如 300°C), 粉体的颗粒直径与晶粒直径大体一致, 说明此时粉体中不存在团聚, 呈单分散状态。热处理温度升高时, 颗粒直径与晶粒直径的比值逐渐增加, 到 500°C 时颗粒直径比晶粒直径要大得多, 粉体此时团聚比较严重。该结果同样说

明温度对于纳米粉体的合成十分重要, 温度影响粉体粒径, 进而影响纳米粉体的电学、光学、催化等性能。如何在高温下控制纯 SnO_2 纳米粒子的生长, 使之具有较高的比表面积, 该工作正在进行之中。

2.4 TEM 分析

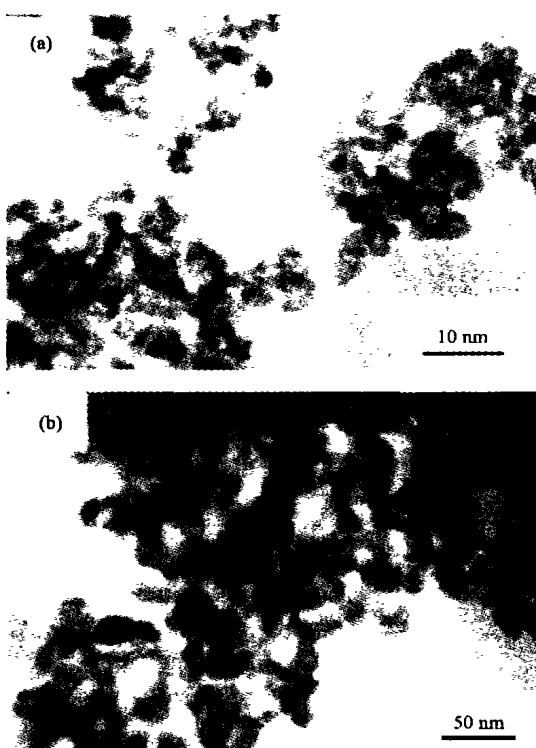
图 3 为粉体的透射电镜照片。可见在 300°C 时粉体颗粒尺寸较小, 呈球形, 大约在 5nm 左右, 而且粉体分散均匀, 基本成单分散状态。当热处理温度达到 500°C 时, 粉体粒子明显长大, 粒子之间接触增加, 呈现出较强的团聚性, 结果与 BET 分析结果基本一致。

3 结 论

本文采用以 Sn 粉为原料, 以 HNO_3 溶解 Sn 粉形成淡青色锡的酸性溶液, 以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为沉淀剂通过直接沉淀法制备得到粒径在 $5 \sim 20\text{nm}$ 左右的纳米 SnO_2 粉体。由于从根本上消除了 Cl^- 离子的存在, 从而减少了粉体表面羟基氧的数目。少量聚乙二醇的加入阻止了颗粒之间的相互接触, 使得合成得到的纳米 SnO_2 粉体粒径较小。该法突破了纳米 SnO_2 粉体的合成主要采用氯化物和醇盐的方法, 为这一重要纳米材料的合成探索了新思路。同时合成路线操作简单、成本低, 具有工业化生产的可行性。

参 考 文 献

- [1] Sophie de Monredon, Antoine Cellot, Francois ribot et al *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 2396.
- [2] GUO Yu-Zhong (郭玉忠), WANG Jian-Hua (王建华), HUANG Rui-An (黄瑞安) et al *Wuji Cailiao Xuebao (Chinese J. Inorg. Mater.)*, **2002**, *17*(1), 131.
- [3] Rembeza E. S., Richard O., Van Landuyt J. *Mater. Res. Bul.*, **1999**, *34*, 1527.
- [4] Fraigi L. B., Lamas D. G., Walsoe de Reca N. E. *Mater. Lett.*, **2001**, 262.
- [5] WEI Ji-Ying (尉继英), ZHU Yue-Xiang (朱月香), XIE You-Chang (谢有畅) et al *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2001**, *17*(7), 577.

图 3 不同焙烧温度下 SnO_2 粉体的透射电镜照片Fig. 3 TEM images of SnO_2 particles obtained at different calcining temperatures(a): 300°C ; (b): 500°C

- [6] Chang Changyun, Hu Yuan, Qian Yitai et al *Nanostruct. Mater.*, **1996**, *7*(4), 421.
- [7] PAN Qing-Yi (潘庆谊), XU Jia-Qiang (徐甲强), LIU Hong-Ming (刘宏民) et al *Wuji Cailiao Xuebao (Chinese J. Inorg. Mater.)*, **1999**, *14*(1), 83.
- [8] Edson R. Leite, Adeilton P. Maciel, Ingrid T. Weber *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 905.
- [9] Li Feng, Xu Jiaqiang, Xin Xingquan et al *Sens. Actuator Actuator B*, **2002**, *81*, 165.
- [10] PAN Qing-Yi (潘庆谊), DONG Xiao-Wen (董晓雯), ZHANG Jian-Ping (张剑平) et al *Wuji Cailiao Xuebao (Chinese J. Inorg. Mater.)*, **1997**, (4), 494.
- [11] Stanley L. Jones, Colin Norman J. *Am. Ceram. Soc. [J]*, **1988**, *71*(4), C190.

Synthesis of Crystalline Tin Oxide Nanopowders

ZHANG Jian-Rong GAO Lian*

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure,
Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 20050)

Crystalline tin oxide nanoparticles were synthesized by the direct precipitation from the starting material granulated tin. TG-DTA of the precursor showed a heavy weight loss at about 130°C accompanied by an endothermic peak, two exothermic peaks above 200°C accompanied by small weight loss indicated the decomposition and the oxidation of residual NO_3^- ion and PEG. XRD showed that obtained particles agreed well with the determination result of bulk SnO_2 . The broadened XRD patterns became sharper as the calcining temperature turned to higher, it was indicated that the growth of the particle was exhibited. The surface area of the particles calcined at 300°C was $161.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and declined as the calcining temperature turned to higher. TEM showed an heavier agglomeration at higher temperature.

Keywords: nanopowder SnO_2 synthesis