

球形 SnO₂ 纳米微粒的合成及形成机理分析

张元广** , 陈友存

(安庆师范学院化学系, 安庆 246011)

摘要: 以 SnCl₄ · 5H₂O 为主要原料, 用溶剂热技术在油酸体系中成功地合成了球形 SnO₂ 纳米微粒, 在无水乙醇体系中合成了菱形的 SnO₂ 纳米微粒. 通过 X 射线粉末衍射(XRD), 选区电子衍射(SAED)和透射电镜(TEM)对两种产物进行了表征, 并对两种产物的形成机理进行了分析. 透射电镜(TEM)结果表明: 在油酸体系中得到了平均尺寸约为 3.5 nm 的球形 SnO₂ 纳米微粒. 此微粒趋向于特殊高的比表面积, 适合于作气敏探测器材料方面的应用.

关键词: 油酸 ; 二氧化锡 ; 合成 ; 机理

中图分类号: O648 文献标识码: A

Synthesis and Formation Mechanism Analysis of SnO₂ Nanospheres

Zhang Yuanguang , Chen Youcun

(Department of Chemistry , Anqing Teachers College , Anqing 246011)

Abstract SnO₂ nanospheres and rhombus SnO₂ nanocrystallites have been prepared with SnCl₄ · 5H₂O raw materials using a solvothermal process. Two kinds of prepared products have been characterized by means of X-ray diffraction (XRD), selected area electron diffraction (SAED) and transmission electron microscope (TEM) and the formation mechanism about the two kinds of prepared products have been analyzed. Transmission electron microscope showed the prepared product in oleic acid contained 3.5 nm ultrafine particles. This structure tends to have a high specific surface area and favorable for the application in gas-sensitive.

Key words Oleic acid , Tin oxide , Synthesis , Mechanism

1 引言

纳米 SnO₂ 功能材料的研究日益受到广泛的重视. 这种材料可作为光电材料, 应用于太阳能电池、透明导电电极等方面^[1-4], 也可作为气敏材料, 在气体传感器方面发挥潜在的应用^[5-7]. 用于制备这类材料的常用方法有化学气相沉积法、热解喷射法^[8]、溶胶-凝胶法及水热法等^[9-12]. 然而, 大多数方法制备出的 SnO₂ 纳米颗粒呈现无规则团聚, 导致颗粒比表面积减小, 对气体吸附力下降、敏感度降低^[13, 14]. 由于二氧化锡材料的气敏效应是晶粒表面

控制型的, 粒径小、比表面积大的二氧化锡纳米材料, 气敏特性好^[15, 16], 因此, 如何制备出具有特殊高比表面积的纳米 SnO₂ 颗粒, 是一项值得研究的课题. 我们在油酸和无水乙醇两种体系中, 用溶剂热技术分别合成了球形和菱形 SnO₂ 纳米微粒, 其中球形 SnO₂ 纳米微粒趋向于特殊高的比表面积, 在气敏材料方面具有较大的应用价值.

2 实验

2.1 纳米 SnO₂ 微晶的制备

将适量的分析纯 SnCl₄ · 5H₂O 加到 100 mL 聚

* 国家自然科学基金(20171001)和安徽省教育厅项目(2002 kj199)资助.

** 通讯联系人, E-mail : zhangyuang@aqtc.edu.cn 收稿日期: 2002-04-29 ; 修回日期: 2002-09-25.

四氟乙烯容器中,用无水乙醇溶解,接着加入一定量的油酸混合.然后将此聚四氟乙烯容器装进不锈钢容器内,密封.在温度为 150°C 时热处理 12 h ,然后自然冷却到室温.将反应混合物离心、抽滤.所得的灰色沉淀依次用蒸馏水、无水乙醇洗涤三次,再以丙酮为提取剂对灰色沉淀进行索氏提纯,得到细小的灰色粉末.将灰色粉末放在真空干燥箱中, 80°C 下干燥 2 h ,即得油酸体系中的纳米 SnO_2 微晶A.按上述实验方法和步骤,仅把上述所加的油酸换成同体积的无水乙醇溶剂,得到了无水乙醇体系中的纳米 SnO_2 微晶B.

2.2 表征和测试

用日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, 0.15418 nm)分析产物的物相;用日本日立 H-800 透射电子显微镜和高分辨电镜观测产物的形貌和粒径.

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 a 和 b 分别为油酸体系中合成的纳米 SnO_2 微晶 A 样品和无水乙醇体系中合成的纳米 SnO_2 微晶 B 样品的 XRD 图谱.图中 A 样品和 B 样品的每个衍射峰均能指标化,且无杂峰.结果表明,在这两种体系中均能合成唯一相的纳米 SnO_2 微晶.按图 1 中晶面(110)、(101)和(211)的衍射峰,利用 Scherrer 公式计算出纳米 SnO_2 微晶 A 的平均粒度约为 3 nm ,纳米 SnO_2 微晶 B 的平均粒度约为 8 nm .

3.2 TEM 分析

图 2 a 和 b 分别为纳米 SnO_2 微晶 A 和微晶 B 的 TEM 照片.结果表明,图 2a 中颗粒呈球形,分布

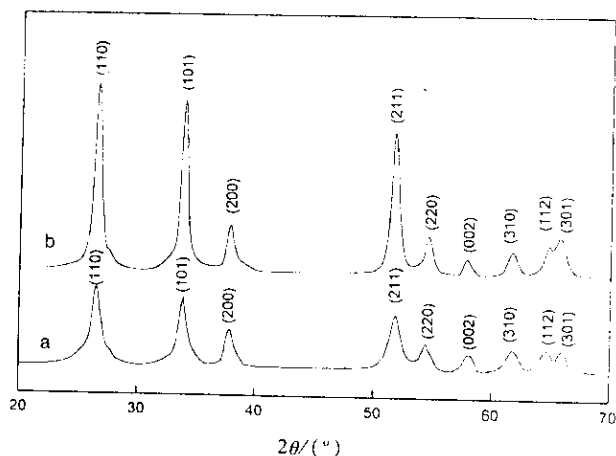


图 1 纳米 SnO_2 微晶 A 样品(a)和 B 样品(b)的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD pattern of the prepared nanocrystalline SnO_2 (A)(a) and (B)(b)

较均匀,平均尺寸大约为 3.5 nm ;图 2b 中纳米颗粒为不规则的菱形,分散性较好,平均尺寸约为 8.5 nm ,它们的平均尺寸均与 Scherrer 公式计算的对应结果基本一致.

图 3a 和 b 分别为纳米 SnO_2 微晶 A 样品和纳米 SnO_2 微晶 B 样品的选区电子衍射照片.从照片上可看出,两种纳米粒子都具有明显的电子衍射环,这些衍射环均能指标化为 SnO_2 衍射,此外,在衍射环上均存在许多亮点,这说明两种纳米粒子的结晶性较好,与 XRD 分析结果一致.

3.3 球形和菱形纳米 SnO_2 微粒形成机理分析

在我们的实验中,球形 SnO_2 纳米微粒是在乙醇和油酸共存的体系中合成的,而在无水乙醇体系中仅得到菱形的 SnO_2 微粒,这说明高纯度的油酸有利于球形 SnO_2 纳米微粒的形成.球形 SnO_2 纳米微粒

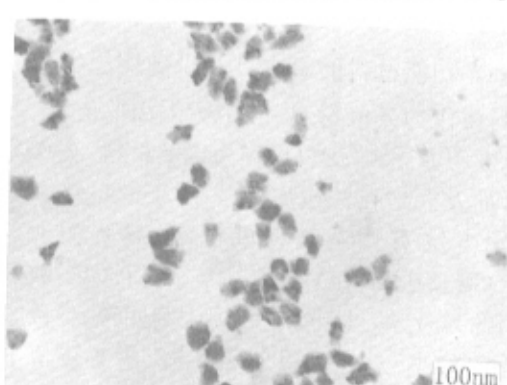
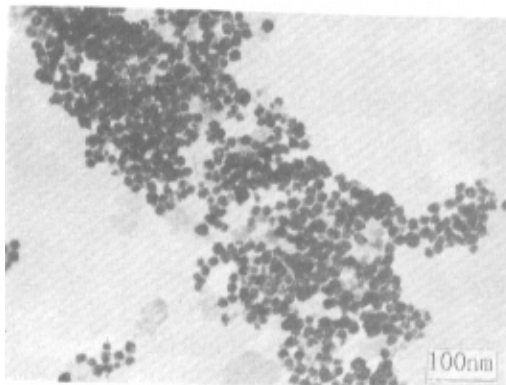


图 2 纳米 SnO_2 微晶 A 样品(a)和 B 样品(b)的 TEM 照片

Fig. 2 The TEM image of the prepared nanocrystalline SnO_2 (A)(a) and (B)(b)

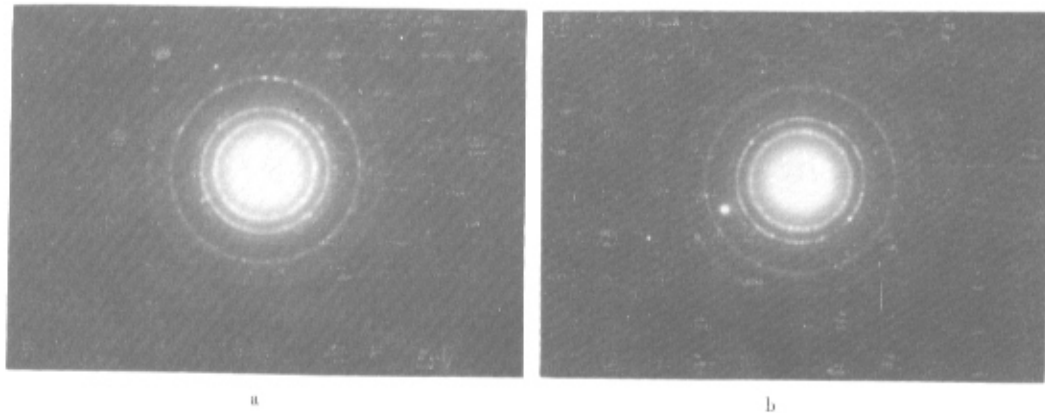
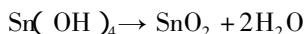
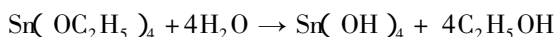
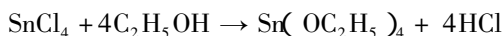


图 3 纳米 SnO₂ 微晶 A 样品(a)和 B 样品(b)的电子衍射谱

Fig. 3 Electron diffraction pattern of the prepared nanocrystalline SnO₂(A)(a) and (B)(b)

的形成机理能很好地用临界胶束浓度模型(CMC)来解释. 油酸是一种亲油性的表面活性剂, 乙醇是极性溶剂, 当油酸的浓度超过临界胶束浓度时, 过量的油酸在乙醇中则易于形成球状胶束, 且羧基朝向乙醇中, 然后锡离子迁移到球形胶束的表面成核、生长, 结果形成球形 SnO₂ 纳米微粒. 在无水乙醇体系中, 由于 SnCl₄ · 5H₂O 中含有较多的结晶水, 结晶水可参与水解反应, 在反应中, 无水乙醇分子中亲水性的羟基与锡离子间的络合作用以及疏水性碳氢基的保护作用, 起到了既防止四氯化锡水解产物的聚沉, 又控制了水解速度, 促其成核生长作用, 在 150℃ 热处理时, 密闭体系内的温度和气压促进水解反应的进行, 微粒的形成经历了溶解-结晶的过程, 先驱物微粒间的团聚和联结遭到破坏, 从而直接获得了无团聚的菱形颗粒. 其可能的反应历程如下:



4 结 论

利用溶剂热技术, 在油酸体系中成功地合成了平均粒径约为 3.5 nm 的球形 SnO₂ 纳米微粒, 在无水乙醇体系中合成了平均粒径约为 8.5 nm 的菱形 SnO₂ 纳米微粒. 其中球形微粒粒径较小, 趋向于特殊高的比表面积, 可望改善材料的气敏性. 此外, 根据表面活性剂球状胶束的形成过程模型解释了球形 SnO₂ 纳米微粒的形成机理, 同时分析了菱形 SnO₂ 纳米微粒的形成过程. 有关两种纳米 SnO₂ 微晶材料气敏性的测量正在进行中.

参 考 文 献

- [1] Racheva T M, Crichlow G W. *Thin Solid Films*, 1997, **292**: 299
- [2] Zakrzewska M, Radecka M, Rekas M. *Thin Solid Films*, 1997, **310**: 161
- [3] Vosson J L. *Phys. Thin Films*, 1997, **9**: 1
- [4] Radecka M, Pasierb K P, Zakrzewska M, Rekas M. *Solid State Ionics*, 1999, **119**: 43
- [5] Radecka M, Zakrzewska M, Rekas M. *Sensors Actuators*, 1998, **B47**: 194
- [6] Chung W Y, Lee D D, Sohn B K. *Thin Solid Films*, 1992, **221**: 304
- [7] Dusastre V, Williams D E. *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**: 445
- [8] Miki-Yoshida M, Andrade E. *Thin Solid Films*, 1993, **224**: 87
- [9] Sidney J L Ribeiro, Sandra H Pulcinelli, Celso V Santilli. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **190**: 64
- [10] Sung-Soon Park, Haixing Zhang, Mackenzie J D. *Mater. Lett.*, 1993, **17**: 346
- [11] Zhou Huajun (周华军), Wang Dazhi (王大志), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 61
- [12] Lu Hui (陆慧), Wang Liangxin (王亮兴), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 469
- [13] Ogawa H, Abe A, Nishikana N, Hayakawa S. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, **128**: 2020
- [14] Pisarkiewicz T, Stapinski T. *Thin Solid Films*, 1989, **174**: 277
- [15] Li Quan (李泉), Zeng Guangfu (曾广赋), Xi ShiQuan (席时权). *Appl. Chem.* (应用化学), 1994, **11**: 1
- [16] Xu C, Tamaki T, Miura N, Yamazoe N. *J. Electrochem. Soc. Jpn.*, 1990, **58**: 1143