

ATO纳米粉体的燃烧合成研究

张建荣 高 濂*

(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: ATO 纳米 燃烧合成
分类号: O611.62 TB321

锑掺杂氧化锡(Antimony-doped tin oxide ATO)是一种新型多功能材料,具有耐高温、耐腐蚀、机械稳定性好的特点而被广泛应用。作为新型导电填料,可用于材料的抗静电,其效果优于传统的碳黑、金属粉体,表面活性剂等,性价比高于最近提出的碳纳米管导电材料。用于电致变色材料可以替代现在普遍采用的 WO_3 材料。可以作为气敏材料用以检测还原性可燃气体,相对于纯氧化锡气敏材料,由于其导电能力大幅度提高,粉体粒径减小,比表面积增大,其灵敏度和选择性均有较大提高。作为显示器件表面的三防涂层(防静电、防辐射、防眩晕),现已广泛使用。最近又发现其能够作为颜料用以替代传统的含铬颜料,从而减少对环境的危害。此外,ATO材料还应用于分离核燃料废料、超细过滤、太阳能电池等方面^[1-9]。

目前ATO材料的合成方法仅局限于传统的固相合成法、液相共沉淀法、水热法等^[1,3,4,10-12]。固相法以 SnO_2 、 Sb_2O_3 等粉料混合,再加入一定量的无水乙醇或丙酮以促进粉料的接触,球磨,烘干,于600~1100℃煅烧,即得到灰蓝色的ATO粉体。由于固相法是采用固相反应,组分的迁移速率很慢,往往需要高温才能完全转化。结果导致导电组成的变化,组分的严重挥发和偏析,电导率远低于理论值,粉体的粒度较大且很不规则,很难达到应用的要求。液相共沉淀方法合成ATO粉体是将 SnCl_2 、 SnCl_4 、 SbCl_3 、 SbCl_5 等原料溶解于蒸馏水中(同时加入浓HCl以抑制Sb离子的水解),以氨水为沉淀剂进行中和反应得到沉

淀。沉淀再进行洗涤,烘干,煅烧,就得到ATO粉体。相对于固相法,液相法得到的粉体粒子在数十纳米左右,比表面积大幅度提高,组分的均匀性也有所改善。为进一步提高组分的均匀性,有研究以Pechini法合成ATO粉体^[9],即在原料混合液中加入乙二醇、柠檬酸等,烘干,再热处理得到导电粉体。由于液相法也存在必须经过高温才能实现材料的半导体化,从而导致粉体的严重团聚,这也是液相沉淀法合成纳米粉体所普遍遇到的问题。水热法合成ATO导电粉体是将原料溶解于蒸馏水中,再转移至带有聚四氟乙烯内衬的水热釜中并于270℃保温,产物显示为ATO导电粉特有的蓝色。然后经过洗涤、烘干就得到ATO粉体。以上ATO粉体的合成方法中虽然液相法提高了反应活性,降低了粒度,提高了比表面积,但其还存在一根本问题,就是前驱体中 Cl^- 离子的洗涤去除。有研究提出了改进粉体的洗涤过程^[10],但效果并不明显,而且,其在酸性条件洗涤的方法必然会导致粉体的严重团聚^[11]。

本文采用燃烧合成的方法,以硝酸锡、柠檬酸铋为金属原料,柠檬酸为燃料,硝酸为氧化剂制备得到ATO纳米粉体,该法根本不需要洗涤这一步骤,合成周期极短,所得粉体的粒径在数十纳米,分散性能较好。

1 实验部分

1.1 样品的合成

将一定量的硝酸、柠檬酸溶解于去离子水中,再

收稿日期:2003-08-05。收修改稿日期:2003-12-15。

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,28岁,博士研究生;研究方向:纳米粉体,薄膜及纳米陶瓷研究。

将计算量的硝酸锡、柠檬酸锑溶解于其中形成澄清透明的溶液(锑与锡的物质的量之比为 1:20),将体积比为 1:1 的氨水溶液滴加到上述溶液中至 pH 值为 7 得到淡青色稳定溶液。将该溶液置于烘箱中于 100 °C 去除水分,在水分蒸发的同时,溶液逐步形成溶胶,凝胶。在这过程中胶体一直很稳定,未有任何沉淀形成。将凝胶转移至马弗炉中以 300 °C 热处理,凝胶逐渐膨胀,最后形成大量灰黑色多孔絮状物。将该絮状物继续在 600 °C 焙烧 2 h, 得到浅蓝色 ATO 粉体。

1.2 测试仪器及方法

采用 Rigaku D/max-2550V 型 X-射线衍射仪进行物相分析,石墨单色器, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$), 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 (110) 晶面峰的半峰宽, 按 Scherrer 公式^[9] $d = \frac{k\lambda}{(B-b)\cos\theta_B}$ 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, 根据公式^[9] $d = 6/\rho A$ 计算粉体的平均颗粒直径, 其中 ρ 为粉体密度, SnO_2 粉体为 $7\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 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 XRD 分析

图 1 为以不同柠檬酸与硝酸根比例反应得到的 ATO 粉体的 XRD 衍图谱。对照 SnO_2 的标准谱图 (JCPDS 21-1250), 所得粉体均为典型的氧化锡的四方金红石结构。未发现任何 Sb 化合物相, 表明在此条件下 Sb 原子完全进入了 SnO_2 晶格, 形成了 Sb 替代 Sn 原子的结构^[4]。由图还可以看到粉体的 XRD 衍射峰呈现明显的宽化。XRD 衍射峰的宽化主要由粉体粒径变小引起的宽化和由粉体内部存在的微应力引起的宽化^[13], 一般由微应力引起的宽化也会随粉体粒径的降低而增大, 但其相对于由粒径变小引起的谱峰宽化影响较小。随柠檬酸与硝酸根比例的增加, XRD 衍射峰逐步变宽, 表明晶粒随柠檬酸燃料的增加粒径减小。精确量取 (110) 衍射峰的半峰宽, 根据 Scherrer 公式计算 ATO 粉体的晶粒尺寸如表 1 所示。所得粉体晶粒大小均在数十纳米左右, 最

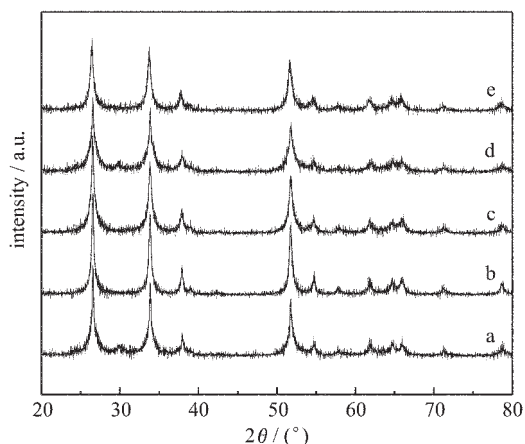


图 1 不同柠檬酸与硝酸根比例合成得到的 ATO 纳米粉体的 XRD 衍射图

Fig.1 XRD patterns of ATO particles obtained at different citric acid to nitrate molar ratios
(a) 0.16; (b) 0.22; (c) 0.36; (d) 0.47; (e) 0.60

表 1 不同柠檬酸与硝酸根比例合成得到的 ATO 粉体的平均晶粒尺寸、比表面积、颗粒直径

Table 1 BET Specific Surface Areas, Average Particle and Crystallite Sizes of ATO Nanoparticles Obtained at Different Citric acid to Nitrate Molar Ratios

citric acid to nitrate ratio	crystallite size / nm	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	particle size / nm
0.16	37.8	13.4	63.8
0.22	32.6	16.5	52.0
0.36	27.4	18.9	45.3
0.47	20.1	28.0	30.7
0.60	12.9	54.9	15.6

小为 12.9 nm, 最大在 37.8 nm。

2.2 粉体分散性分析

为进一步分析粉体的分散状况, 对粉体进行 BET 比表面积测定, 结果如表 1。随着柠檬酸与硝酸根比例的增加, 粉体的比表面积增加。比例为 0.6 时粉体的比表面积最大, 达到 $54.9\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 高于由沉淀法、高分子配位法合成得到的粉体比表面积。

燃烧合成是最近才发展起来的合成纳米粉体的方法之一^[14,15]。其主要思路是将金属盐和硝酸(或直接采用金属的硝酸盐)、柠檬酸、氨基酸等混合形成均匀澄清的溶液, 有时可滴加氨水溶液调节体系的 pH 值。由于硝酸根强烈的氧化性, 柠檬酸、氨基酸等较强的还原性, 在加热条件下瞬间发生剧烈燃烧反应(在此过程中, 柠檬酸等起到提供燃料的作用)。据

理论计算,燃烧的最高温度可达 1200 °C 左右,但由于反应过程中产生了大量的 NO_x , CO_2 , H_2O 气体,这些气体在逃逸过程中带走了大量的热量,从而在实际过程中降低了反应体系的温度。产生的大量气体客观上还阻止了在高温情况下粉体颗粒的迅速长大及之间的相互接触,抑制了颗粒的团聚,提高了粉体的分散性能。产生的气体的量与燃料和氧化剂的比例有关,比例越高,产生的气体越多,抑制团聚的效果越好。但同时,比例越高,反应放出的热量也越多,又促进粉体颗粒长大。故总体上燃料与氧化剂的比例对粉体的粒径及分散状况产生两相反影响,具体结果与不同体系的实际情况有关。从本实验的结果看,随着柠檬酸与硝酸根比例的增加,粉体的晶粒尺寸和颗粒直径逐渐减小,比表面积逐渐增大。在比例为 0.60 时,粉体颗粒尺寸与晶粒尺寸基本一致,粉体呈单分散状态。说明该比例的增加对改善粉体品质有促进作用。燃烧合成还具有提高组分均匀性的优点,由于加入了大量的柠檬酸、氨基酸等具有较强配位能力的有机物,抑制了组分的沉淀、偏析,这对于合成多组分材料具有益处。

2.3 TEM 分析

图 2 为粉体的透射电镜照片。当燃料与氧化剂的比例为 0.16 时,粉体的团聚很严重,几乎不能观察到单个比较清楚的 ATO 纳米粒子,粒子大小在 60~80 nm 之间。当燃料与氧化剂的比例提高到 0.60 时,粉体的分散性能明显改善,颗粒呈单分散状态,粒径分布很窄,在 12~15 nm 之间,与前面分析结果基本一致。

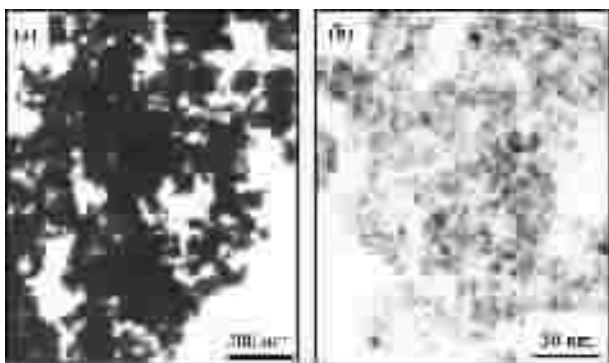


图 2 不同柠檬酸与硝酸根比例合成得到的 ATO 纳米粉体的透射电镜照片

Fig.2 TEM images of ATO nanoparticles obtained at different citric acid to nitrate ratios
(a) 0.16; (b) 0.60

3 结 论

采用燃烧合成方法,以柠檬酸为燃料,硝酸为氧化剂,以非氯化物为金属盐起始原料成功合成得到了纳米 ATO 粉体。柠檬酸与硝酸根的比例对所得 ATO 粉体的晶粒大小、比表面积、粉体的分散状况均有很大影响。当该比例为 0.60 时,粉体的晶粒尺寸最小,为 12.9 nm,比表面积最大,为 $54.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,粉体呈单分散状态。该方法合成纳米粉体过程简单,不需要洗涤,从而缩短了合成周期,提高了粉体的品质,可用于其他纳米粉体,特别是多组分纳米粉体的合成。

参 考 文 献

- [1] Orel Z. C., Orel B., Hodosek M. et al *J. Mater. Sci.*, **1992**, **27**,313.
- [2] Orel B., Stangar U. L., Kalcher K. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**,**141**,L127.
- [3] Goebbert C., Nonninger R., Aegerter M. A. et al *Thin Solid Films*, **1999**,**315**,79.
- [4] Nutz T., Felde U., Haase M. *J. Chem. Phys.*, **1999**,**110**, 12142.
- [5] Varol H. S., Hinsch A. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **1996**,**40**,273.
- [6] Dusastre V., Willams D. E. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**, 6732.
- [7] Coleman J. P., Freeman J. J., Madhukar P. et al *Displays*, **1999**,**20**,145.
- [8] Koivula R., Harjula R., Lehto J. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2002**,**55**,231.
- [9] Bernardi M. I. B., Cava S., Santos C. O. P. et al *J. Euro. Ceram. Soc.*, **2002**,**22**,2911.
- [10] WEI Zhi-Xian(卫芝贤), LIU Xue-Yi(柳学义), JIN Chong (金 宠) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**,789.
- [11] ZHANG Jian-Rong(张建荣), GAO Lian(高 濂), GU Da(顾达) *Guisuanyan Tongbao (Chinese Bull. Ceram.)*, **2003**,**22** (4),3.
- [12] Egdell R. G., Rebane J., Walker T. *J. Phys. Rev. B*, **1999**, **59**,1792.
- [13] Ayyub P., Palkar V. R., Chattopadhyay S. et al *Phys. Rev. B*, **1995**,**51**,6135.
- [14] Purohit R. D., Tyagi A. K. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**,312.
- [15] Purohit R. D., Sharma B. P., Pillai K. T. *Mater. Res. Bull.*, **2001**,**36**,2711.

Synthesis of Crystalline ATO Nanoparticles by Combustion Method

ZHANG Jian-Rong GAO Lian*

(*State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure,
Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050*)

Crystalline antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles were successfully synthesized by combustion method for the first time. The starting materials were tin nitrate, citrate antimony, nitric acid and citric acid. The nanoparticles were characterized by means of XRD, BET and TEM. In all cases, the peak positions agree well with the reflections of bulk cassiterite SnO_2 and no other phase are detected, indicating that all antimony ions come into the crystal lattice of bulk SnO_2 to substitute for tin ions. BET specific surface areas of the particles are in the range of 13 to $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The nanoparticles are monodispersed when the fuel to oxidizer is 0.60. The combustion method does not need a washing process that is necessary in synthesizing of nanoparticles by wet chemical methods, therefore the qualities of the ATO particles are greatly improved.

Keywords: ATO nanoparticle combustion synthesis