

SnO₂ 纳米粒子的制备与表征

孙明² 余林^{*,1,2} 郝志峰¹ 孙建²

(¹ 广东工业大学轻工化工学院, 广州 510090)

(² 汕头大学化学系, 汕头 515063)

关键词: SnO₂; 纳米粒子; 微乳液

中图分类号: O614.43²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0925-04

Preparation and Characterization of SnO₂ Nano-particles

SUN Ming² YU Lin^{*,1,2} HAO Zhi-Feng¹ SUN Jian²

(¹ College of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090)

(² Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063)

Abstract: The SnO₂ nano-particles with rutile structure were prepared by a Water/Oil (W/O) microemulsion system, composed of Triton X-100+1-hexanol/Cyclohexane/Water. The particles were also compared with that synthesized by citric acid method. The powders were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and infrared spectroscopy (IR). The result showed that the SnO₂ particles prepared by microemulsion had fine shape and narrow range of particle size distribution. The crystallite size calcined at 600 °C was 11.49 nm, while the crystallite size prepared by citric acid method was about 17.4 nm.

Key words: SnO₂; nano-particles; microemulsion

0 引言

纳米 SnO₂ 有独特的光学、电学及催化性能, 被广泛用于电池、半导体、气敏传感器和催化材料中^[1,2]。在催化领域, 与其他金属组成复合催化剂, 可用于烃类氧化^[3]、甲醇重整^[4]、NO_x 的还原^[5]等, 还广泛应用于光催化^[6]和电催化^[7]。这些性能与其比表面有较强的依赖性。

粒径足够小, 比表面积足够大的纳米颗粒, 会表现出独特的性能。微乳液法制备的颗粒分布范围较

窄, 粒径小, 有较大的比表面积, 故而具有优异的性能。微乳液是一般由表面活性剂、助表面活性剂(通常为脂肪醇)、有机溶剂(一般为烷烃或环烷烃)和水等组份组成的透明的、各向同性的热力学稳定体系^[8]。在制备 SnO₂ 时, 利用微乳液增溶水合锡离子, 在沉淀剂的作用下, Sn⁴⁺在液滴限制内生成 SnO₂ 晶核, 与 SnO₂ 的生长分开, 由于液滴的高分散性、大小均匀性和可控性, 因此有利于获得均匀性好、颗粒度小的 SnO₂。Ki^[9]等使用 AOT/庚烷/水组成的微乳液体系合成了颗粒直径为 40 nm 左右的 SnO₂ 粒子。潘庆

收稿日期: 2004-11-08。收修改稿日期: 2005-01-14。

广东省科技计划项目(No.2004B33401003), 广东省自然科学基金(No.011573, 4205301)资助项目, 国家自然科学基金(No.20203012)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: gych@gdut.edu.cn

第一作者: 孙明, 男, 26岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米材料和多相催化。

谊^[10]等研究了由阴离子表面活性剂(ABS、AES、K12)及助表面活性剂(丁醇等)组成的微乳液合成的纳米 SnO_2 , 制得了平均颗粒尺寸小于 20 nm, 平均晶粒度只有 6 nm 的均匀分散的 SnO_2 。张义华等^[11]也曾采用 DBS 包裹 SnO_2 的微乳液法制备 SnO_2 纳米粒子。本文, 我们采用了另外一种微乳液体系^[12]——辛基酚聚氧乙烯醚+正己醇/环己烷/水制备 SnO_2 纳米颗粒。

1 实验部分

1.1 样品制备

将辛基酚聚氧乙烯醚和正己醇(A.R.天津市博迪化工有限公司)按照质量比 3:2 混合于三口烧瓶中, 加入环己烷(A.R.天津市百世化工有限公司), 使之与混合表面活性剂的质量比为 3:7, 混合均匀呈透明体系, 而后缓慢滴加摩尔浓度为 $0.14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SnCl_4 (A.R.天津科密欧化学试剂开发中心)水溶液, 在 50°C 水浴中搅拌约 1 h 使之充分乳化, 制得 SnCl_4 微乳液。按照 Sn^{4+} 与 OH^- 物质的量之比为 1:4 称取质量百分比浓度为 25% 的氨水(A.R.天津市河东红岩试剂厂), 搅拌的同时, 逐滴加入三口烧瓶中, 使体系呈乳白色半透明状。经过陈化、分离、过滤、洗涤、干燥、研磨, 最后分别在 400°C 、 500°C 、 600°C 、 700°C 下焙烧 3 h 得到纳米颗粒。

1.2 分析表征

采用日本岛津 TGA-50 热重分析仪对前驱体热重分析, 氮气气氛, 气体流量 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围: 室温至 650°C 。采用 MSAL XD-2 X 射线衍射仪进行物相分析, Cu 靶, $K\alpha$ 为辐射源, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$, 扫描速度 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 管压 40 kV, 管流 20 mA。采用 PHILIPS TECANAI 10 型透射电镜观察颗粒的形貌以及大小(以无水乙醇为分散剂, 超声波震荡约 20 min 后分析)。用德国 BRUKER 公司的 TENSOR27 型红外光谱仪测定颗粒的 IR 曲线(以 KBr 压片)。

2 结果与讨论

2.1 热重分析

图 1 为微乳法制备的样品前驱体的 TGA 曲线。TGA 曲线 $30\sim 200^\circ\text{C}$, 约有 4.73% 的失重, 应为样品物理吸附水的挥发; $200\sim 320^\circ\text{C}$, 前驱体质量急剧减少, 失重约有 68.03%, 对应于样品结构水和有机物的挥发; 320°C 以后, 样品质量略有变化, 是纳米微

晶中无规则分布原子的有序化造成的。从图可见在 400°C 焙烧即可以保证得到 SnO_2 粒子。

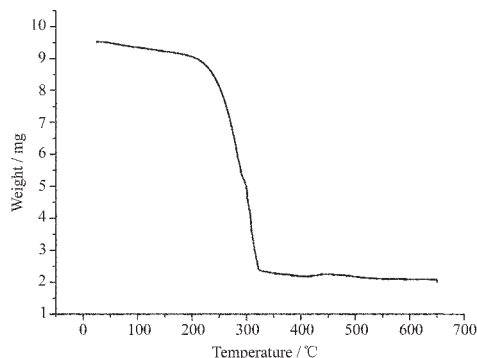


图 1 SnO_2 前驱物的 TGA 曲线

Fig.1 TGA curve of the SnO_2 precursor

2.2 物相分析

图 2 为不同焙烧温度下($400\sim 700^\circ\text{C}$, 由下向上)样品的 XRD 图。与 JCPDS(21-1250)标准图比较可知, 所制备的 SnO_2 粉末均为金红石晶体结构, 没有观测到杂质峰出现。 400°C 、 500°C 焙烧的样品 XRD 的衍射峰出现了明显的宽化。引起宽化的原因包括晶胞排列取向不同、晶格缺陷以及样品处理过程中的微应变, 但最主要因素是微粒的细化^[13]。这表明制备的粒子晶粒很小, 充分表现了微乳液法制备纳米材料的优点。随着焙烧温度的提高, 半峰宽变窄, 晶粒粒径略微变大, 这是由于焙烧温度越高, 粒子之间越容易烧结形成更大颗粒。从图还可以看出, 低温焙烧样品($\leq 500^\circ\text{C}$)的衍射图只显示出(110)、(101)和(211)面等强的衍射峰, 其他弱的衍射峰不明显, 随着焙烧温度提高, 衍射峰逐渐尖锐, 衍射峰强度增加, 其 XRD 图中 (220)、(200)、(310)、(112)、(301)、(302) 和

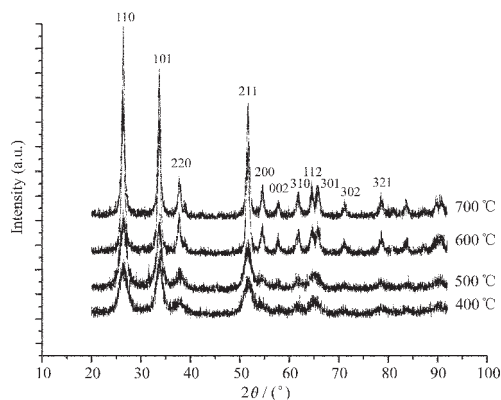


图 2 不同温度焙烧的样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns for samples calcined at various temperatures

(321)面等弱衍射峰变清晰,晶化特征逐渐明显,表明晶体结构趋向完整。由 Scherrer 方程计算出不同温度焙烧的 SnO₂ 纳米晶粒大小,分别为 3.98、5.09、11.49 和 12.82 nm。

2.3 形貌和尺寸分析

图 3 为在 400~700 °C 焙烧 3 h 的样品的 TEM 图。从图可见,颗粒的粒径很小,为球状,分散也比较

均匀,其中 600 °C 焙烧的样品的粒径平均值估算为 13.3 nm。从图还可以看出,随着焙烧温度的升高,样品的颗粒逐渐变大。400 °C 与 500 °C 焙烧的样品是分散均匀的球状纳米颗粒;600 °C 以后的粒子形状逐渐趋于完整,并且可以看见不同的晶面,700 °C 的样品略有烧结。

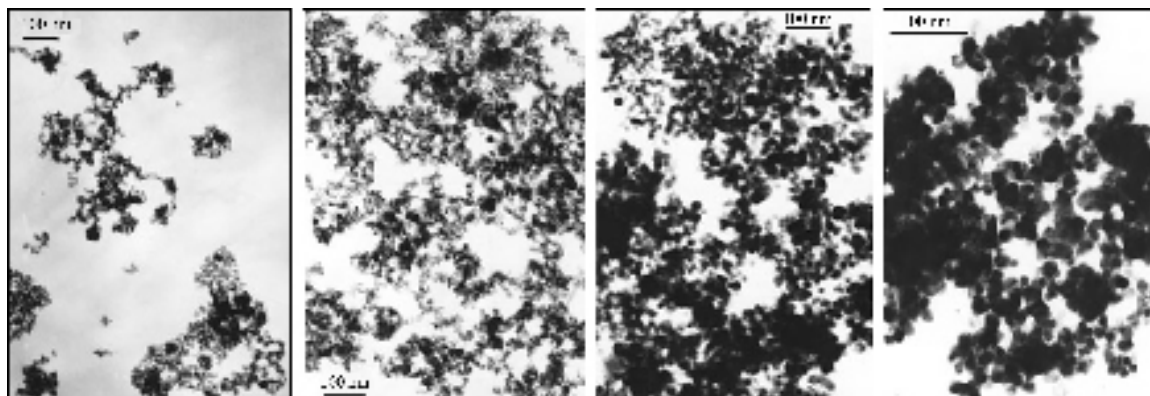


图 3 不同温度焙烧的 SnO₂ 的 TEM 图(从左到右 400 °C、500 °C、600 °C、700 °C)

Fig.3 TEM images of SnO₂ calcined at various temperatures(left to right 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C)

2.4 IR 分析

图 4 为在 600 °C 焙烧 3 h 的 SnO₂ 红外谱图。3 214 cm⁻¹ 左右处的吸收峰为 O-H 键的伸缩振动所致,2 361 cm⁻¹ 左右处的吸收峰对应于 Sn-OH 键变形振动,1 631 cm⁻¹ 左右处的吸收峰归属于水中 O-H 键的变形振动吸收峰。1 083 cm⁻¹ 处尚无法归属。668 cm⁻¹ 为氧化锡中 Eu 型对称的 Sn-O 的伸缩震荡吸收峰,分别与伸缩振动的纵向(LO)及横向(TO)的光学模式相对应,这与文献^[14]基本一致。谱图中没有观测到有机物的特征峰出现,表明焙烧的样品为单一的氧化锡颗粒。

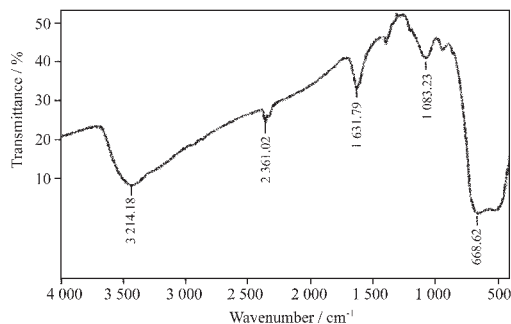


图 4 纳米 SnO₂ 的红外光谱

Fig.4 IR spectrum of as-prepared nano-SnO₂

2.5 与其他制备方法的比较

柠檬酸法制备的材料同样具有较小的粒径,我们采用该法制备了 SnO₂ 颗粒,比较了微乳法和柠檬

酸法的优缺点。图 5 为二者在 600 °C 下焙烧 3 h 的样品的 XRD 图;图 6 为柠檬酸法制备的在 600 °C 下焙烧 3 h 样品的 TEM 图像。从图 5 可以看出,二者峰形基本一致,都为金红石结构。但微乳法制备的样品的衍射峰明显宽化,只显示出(110)、(101)和(211)面等强的衍射峰;而柠檬酸法制备的样品谱图高而尖锐,弱衍射峰同时显现,这表明前者制备的晶粒粒径比后者小,但是结晶度和晶型没有后者好。比较图 3 中 600 °C 焙烧样品 TEM 图和图 6 可以看出,微乳液法制备的颗粒大小较均匀,形状比较规整,呈球状,而柠檬酸法制备的颗粒不够均匀,颗粒相对较大。这种差异与其制备原理的差异有关。在微乳液中,微小的“水池”被表面活性剂和助表面活性剂组

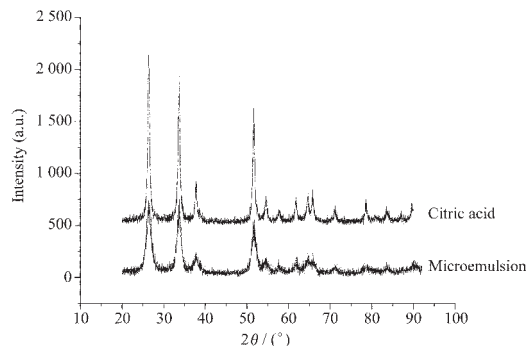


图 5 不同方法制备的 SnO₂ 的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns for SnO₂ prepared by different methods

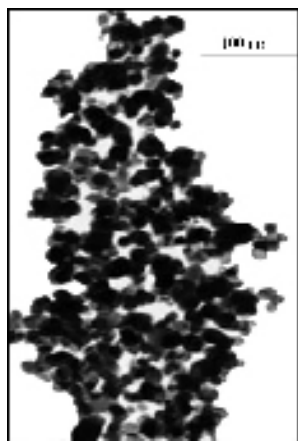


图 6 柠檬酸法制备的 SnO₂ 的 TEM 图

Fig.6 TEM image of SnO₂ prepared by citric acid

成的单分子层界面所包围而成微乳颗粒，其大小可以控制在几到几十纳米之间。微乳颗粒不停的做布朗运动，不同颗粒互相碰撞时，组成界面的表面活性剂和助表面活性剂的碳氢链可以互相渗入，“水池”中的物质可以穿过界面进入另一颗粒中，微乳液的这种物质交换性质使“水池”中进行反应成为可能，反应产物以纳米微粒的形式分散在不同微乳液的“水池”中，因而制备出较小的颗粒就成为可能^[8]。在柠檬酸法中，金属离子与柠檬酸形成络合物，水分蒸干后形成的凝胶燃烧可以得到纳米颗粒，由于有机物燃烧放出大量热，所以相同焙烧温度时，其粒子的结晶度较高，粒径相对也不均匀。其比较如表 1 所示。

表 1 制备方法的比较

Table 1 Comparison of different preparation methods

	Crystallite size / nm	Particle size / nm	Advantages / disadvantages
Microemulsion method	11.49	13.3	Smaller crystallite size, narrower range of particle size, more complex preparation process with introduction of organic compounds, possibility of contaminating the environment
Citric acid method	17.4	22	Cheaper material, relative simpler preparation process and larger particle size

3 结 论

(1) 采用了一种微乳液体系——辛基酚聚氧乙 烯醚+正己醇/环己烷/水制备 SnO₂ 纳米颗粒，制备的颗粒形状比较规整，600 ℃焙烧的晶粒大小为 11.49 nm，颗粒大小约为 13.3 nm。同时与柠檬酸法制备的氧化锡颗粒进行了比较。

(2) 微乳法制备的颗粒粒径小，分布范围较窄，制备的材料应具有优异的性能。但是制备过程的控制要求比较高，用到有机溶剂，如何避免污染环境和造成浪费是微乳液法在合成制备的应用中必须解决的问题。

参考文献：

[1] Chandra Bose A, Kalpana D, Thangadurai P, et al. *Journal of Power Sources*, **2002**,**107**:138~141
[2] Celine Nayral, Eric Viala, Vincent Colliere, et al. *Applied Surface Scinece*, **2000**,**164**:219~226
[3] Takashi Kawabe, Kenji Tabata, Eiji Suzuki, et al. *Catalysis Today*, **2001**,**71**:21~29
[4] Tohru Mori, Shunichi Hoshino, Arthit Neramittagapong, et al.

Chemistry Letters, **2002**,**3**:390~392
[5] Teraoka Y, Harada T. *Chemistry Lettesr*, **1993**,**5**:773~776
[6] Juan Yang, Dan Li, Xin Wang, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, **2002**,**165**:193~198
[7] WANG Yu-ling(王玉玲), CAI Nai-cai(蔡乃才), HUO Yao-Dong(霍耀东). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys. Chim. Sin.)*, **2001**,**17**(7):609~613
[8] SHEN Xing-Yai(沈兴海), GAO Hong-Cheng(高宏成). *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **1995**,**11**:6~9
[9] Ki Chang Song, Jong Huy Kim. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**,**212**:193~196
[10] PAN Qiong-Yi(潘庆谊), XU Jia-Qiang(徐甲强), LIU Hong-Min(刘宏民), et al. *Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorganic Materials)*, **1999**,**14**(1):83~88
[11] ZHANG Yi-Hua(张义华), ZHANG Jing-Xin(张景新), WANG Xue-Qin(王学勤), et al. *Dalian Ligong Daxue Xuebao(Journal of Dalian University of Technology)*, **2000**,**40**(1):64~66
[12] ZHANG Hai-Ping(张海平). *Thesis for the Master of Shanghai University(上海大学硕士学位论文)*. **2001**.
[13] Klug H P, Alexander L E. *X-ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York: Wiley, **1974**.618
[14] Amalric Popescu D, Bozon-Verduraz F. *Catalysis Today*, **2001**, **70**:139~154