



柠檬酸溶解-热解法合成纳米晶 SnO_2 粉体

娄向东^{*,1} 王晓兵¹ 彭传云¹ 徐甲强² 贾晓华¹

(¹ 河南师范大学化学与环境科学学院, 新乡 453007)

(² 郑州轻工业学院材料化工学院, 郑州 450002)

关键词: 柠檬酸溶解-热解法; SnO_2 ; 纳米材料

中图分类号: O611.62; O614.43

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)07-1085-05

Synthesis of SnO_2 Nanocrystalline Powders by Citric Acid Dissolution-pyrolysis Method

LOU Xiang-Dong^{*,1} WANG Xiao-Bing¹ PENG Chuan-Yun¹ XU Jia-Qiang² JIA Xiao-Hua¹

(*College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007*)

(*College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002*)

Abstract: The SnO_2 nanocrystalline powders were synthesized by citric acid dissolution-pyrolysis method. The medium products were analyzed by FTIR. The products were characterized by TG-DTA, XRD, TEM, SEM etc. The results showed that the Sn was coordinated with aconitase acid during the dissolution. The SnO_2 particles prepared by this method were with a mean size of 5~10 nm. The calcined products presented lacunose micro-arc structure, thus favoring the application as gas-sensitive materials.

Key words: citric acid dissolution-pyrolysis method; SnO_2 ; nanometer material

SnO_2 是一种重要的化学工业材料, 由于其具有许多独特的光学、电学及催化性能, 被广泛地应用于气敏元件^[1]、电极材料^[2,3]以及太阳能电池^[4]等领域。 SnO_2 半导体材料作为一种应用很广泛的气敏材料, 自 1968 年问世以来得到了广泛的研究和发展。由于其具有寿命长、成本低、灵敏度高等特点, 因而一直是电阻式气敏元件研究的热点^[5-7]。 SnO_2 气敏材料的作用机理是表面控制型, 因此, 其气敏性能对粒径和比表面积大小都有很强的依赖性^[8,9]。如何制备出颗粒小, 性能优良的 SnO_2 粉体一直是近年来研究的热点。

已知的 SnO_2 制备方法按原料状态可分为气相法、液相法和固相法^[10]。气相法虽能合成性能优异的

SnO_2 粉体, 但对设备的要求较高, 难以实现工业化生产; 液相法制备则存在工序多, 产品质量低, 劳动强度大和污染环境等缺点。同时, 液相法多采用 SnCl_2 和 SnCl_4 的盐合成 SnO_2 粉体, 合成时引入的 Cl^- 离子极难除净, 残留的 Cl^- 离子对粉体性能会产生较大的影响, 如增加粉体的团聚程度, 在应用过程中会对部件产生严重的腐蚀作用等^[11]。而固相法则难以制成均匀的超微粒子, 生产中无法使用^[10]。

本文利用 Sn 在空气作用下溶解于热柠檬酸的特性^[12], 在设备条件要求较低的情况下, 使液相法和固相法相结合, 以金属 Sn 粒为原料, 从根本上避免了 Cl^- 离子的引入。同时, 该法相对于其他制备方法具有方法简单, 不需洗涤、成本低、环境污染小等优

收稿日期: 2004-11-15。收修改稿日期: 2005-01-26。

河南省自然科学基金资助项目(No.0211062500)。

*通讯联系人。E-mail: wxb95@163.com; Tel: 0373-3326335

第一作者: 娄向东, 男, 40 岁, 副教授; 研究方向: 功能材料的合成与应用。

良特点。

1 实验部分

1.1 样品的制备

1.1.1 SnO_2 粉体的合成

取 3 g Sn 粒(分析纯)加入烧杯中,按 1:30(wt)加入柠檬酸(分析纯),加适量蒸馏水,在磁力搅拌下使柠檬酸完全溶解,随后升温至 80 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌(搅拌过程中需间隔加水,以保持液态),72 h 后弃去少量未溶解的 Sn 粒,将溶液继续加热搅拌,蒸去水份后转入干燥箱中 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h,制得红褐色前驱体。取前驱体一部分作热分析,剩余前驱体逐次在马弗炉中 340 $^{\circ}\text{C}$ 、440 $^{\circ}\text{C}$ 、540 $^{\circ}\text{C}$ 、640 $^{\circ}\text{C}$ 、740 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 4 h,制备出不同温度下的焙烧样品。

1.1.2 前驱体的提纯

另取未干燥的前驱体适量,加入 100 mL 水,常温搅拌 2 h 后,转入漏斗中用水充分洗涤抽滤致滤液澄清,将洗涤抽滤后的滤饼转入干燥箱中 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h,制备出提纯的前驱体。对提纯的前驱体分别作热分析、FTIR 分析和 XRD 分析。

1.1.3 纯柠檬酸加热产物的制取

取纯柠檬酸适量,在 1.1.1 相同制备条件下,不加 Sn 粒,制备出纯柠檬酸的加热产物。

1.2 样品的表征和测量

样品前驱体以及提纯前驱体的 TG-DTA 分析在日本岛津 DT-40 热分析仪上进行,空气气氛,测温范围 20~830 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。样品的红外(FTIR)测试在美国伯乐公司 FTS-40 型红外光谱仪(KBr 压片,扫描范围 4000~400 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 16 次)上进行,X 粉末衍射(XRD)测试在德国 D8 ADVANCE BRUKER X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 线, $\lambda=0.15406$ nm,管压 40 kV,管流 20 mA,扫描角度为 $20^{\circ}\leq 2\theta\leq 80^{\circ}$,扫描速度 $0.05^{\circ}\cdot\text{s}^{-1}$)上进行;将少许样品用无水乙醇做溶剂,经超声波分散后,采用日本电子公司 JEM-2010 型高清晰透射电子显微镜(加速电压 200 kV)进行透射电镜(TEM)测试。扫描电镜(SEM)采用美国 AMRAY-1000B 型扫描电镜(加速电压 20 kV)。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

分别对纯柠檬酸、样品前驱体、纯柠檬酸加热产物、提纯前驱体以及 540 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 SnO_2 样品进行红外

光谱 FTIR 测试,结果依次如图 1(a)、(b)、(c)、(d)、(e)。

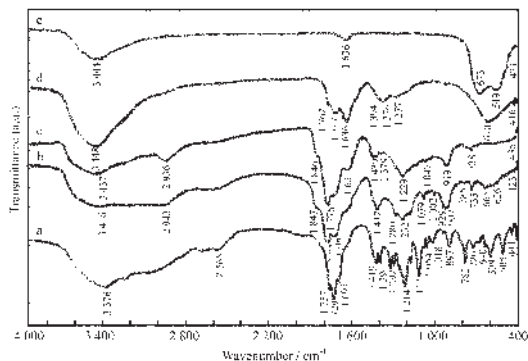


图 1 不同样品的红外光谱(FTIR)图

Fig.1 FTIR spectra for different samples

比较图 1(a)和(c)可以看出,纯柠檬酸经相同条件加热后,生成新物质。研究认为:柠檬酸加热后生成乌头酸。反应为:

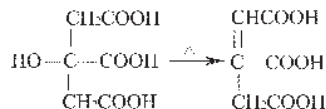


图 1 (c) 波数在 1846 cm^{-1} 、1776 cm^{-1} 、1631 cm^{-1} 、1439 cm^{-1} 、1229 cm^{-1} 、1074 cm^{-1} 、919 cm^{-1} 位置的峰是 C=O 以及羧基上的 O-H 振动引起的吸收峰,可以看出柠檬酸的加热产物中含有羧基。而 1229 cm^{-1} 位置的峰是共轭双键的伸缩振动引起的,说明经相同条件加热后,柠檬酸生成乌头酸。

对于有机金属化合物来说,金属元素对配位基的特征吸收几乎没有影响,因此带有不同配位中心金属离子的类似化合物,它们在这一类光谱范围内的吸收情况大体类似^[13]。比较图 1(b)和图 1(c)可看出,二者的吸收峰有很大相似处。因此可以推断,Sn 在溶解于热柠檬酸的过程中,与柠檬酸热解产物乌头酸发生配位,生成 Sn 的乌头酸配合物。

从图 1(d)提纯前驱体 FTIR 图上也可看出,经过充分洗涤提纯的前驱体中,羧基官能团的吸收峰(1762 cm^{-1} 、1717 cm^{-1} 、1636 cm^{-1} 、1394 cm^{-1} 、1374 cm^{-1} 、1277 cm^{-1})没有消失,可以确定,Sn 溶解于柠檬酸之后是以乌头酸配合物的形式存在。

从图 1(e)经 540 $^{\circ}\text{C}$ 热处理样品的 FTIR 图上可以看出:经 540 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后,出现了 SnO_2 的特征吸收峰(673 cm^{-1} 、549 cm^{-1})、1636 cm^{-1} 处的吸收峰是 SnO_2 物理吸附水的 O-H 变形振动引起的,3444 cm^{-1} 的吸收峰为 O-H 基的伸缩振动所致。而羧基官能团的吸收峰全部消失。说明经 540 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后,以配合

物形式存在的 Sn 生成 SnO_2 。

2.2 样品的 TG-DTA 分析

图 2(a)、(b)为前驱体以及被提纯前驱体的热分析 TG-DTA 曲线。从图 2(a)前驱体的 TG-DTA 曲线上可以看出,前驱体在焙烧的过程中,存在两个放热峰和两个失重平台。200~330 $^{\circ}\text{C}$ 的失重对应有机物的炭化,330~530 $^{\circ}\text{C}$ 的失重是被炭化的有机物分解所致。381.4 $^{\circ}\text{C}$ 较小的放热峰是 Sn 与其配体发生分解引起的,由于此时前驱体中还含有未与 Sn 生成配合物的多余有机物,这些多余有机物在此温度下已经开始放热分解,Sn 与其配体发生分解的放热又很小,所以此处的峰很弱。去除多余有机物后,从图 2(b)提纯前驱体的 DTA 分析 344.4 $^{\circ}\text{C}$ 处可清晰地看到这一峰。

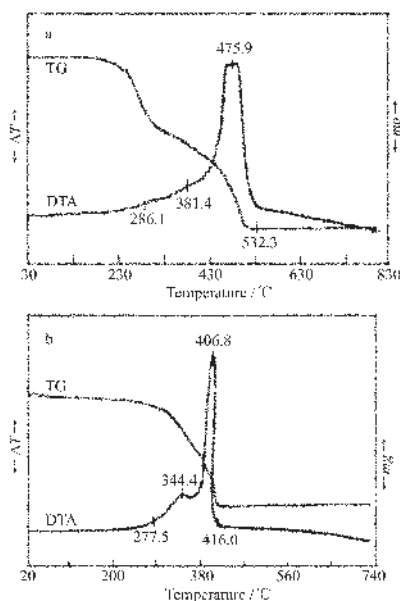


图 2 前驱体以及提纯前驱体的 TG-DTA 曲线
Fig.2 TG-DTA curve of the precursor and purified precursor
(a) precursor; (b) purified precursor

但从图 2(b)上提纯前驱体发生 Sn 与其配体分解的温度提前到 344.4 $^{\circ}\text{C}$ 。这主要是未被提纯的前驱体中含有的多余有机物吸收热量,阻挡了包裹在多余有机物内的 Sn 配合物受热,使 Sn 与其配体发生分解的温度以及有机物完全分解的温度都升高。由图 2(a)前驱体的 DTA 曲线可以看出,被炭化的有机物完全分解的峰值出现在 475.9 $^{\circ}\text{C}$,到 532.3 $^{\circ}\text{C}$ 有机物完全分解。而从图 2(b)提纯前驱体的 TDA 曲线上可看出:有机物被分解的峰值出现在 406 $^{\circ}\text{C}$,温度升高到 416.0 $^{\circ}\text{C}$ 就可使有机物完全分解。因此,使前驱

体分解温度升高的原因是前驱体含有的多余有机物影响产生的。

2.3 XRD 分析

图 3 为提纯前驱体干燥 12 h 后样品的 XRD 图和不同温度下焙烧样品的 XRD 图。不同温度下焙烧样品的 XRD 图与标准图(JCPDS 03-0439)完全吻合,属金红石型 SnO_2 结构。

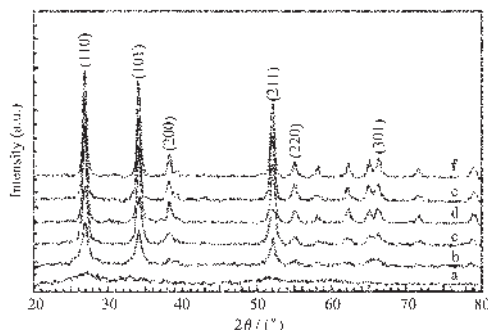


图 3 不同样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of different samples
(a) purified precursor, (b)340 $^{\circ}\text{C}$, (c)440 $^{\circ}\text{C}$,
(d) 540 $^{\circ}\text{C}$, (e) 640 $^{\circ}\text{C}$, (f) 740 $^{\circ}\text{C}$

从提纯前驱体的 XRD 图可以看出:前驱体中未生成具有晶化特征的 SnO_2 晶体。结合其 FTIR 图谱图 1(d)可以看出:此时,Sn 是以与乌头酸形成配合物的形式存在。

从 340 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的 XRD 图可以看出:经 340 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的样品产生了 SnO_2 晶体的特征峰,且随着热处理温度的升高,峰的数目逐渐增多,强度逐渐增大,峰宽逐渐减小,符合晶粒随加热温度升高而逐渐增大,结晶趋于完善的特点。

结合图 2(a)或(b)的热分析 TG-DTA 图上可以看出,在 340 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧时,前驱体中有机物并未完全分解,故此温度下热处理产物呈黑色,含有大量未分解的有机物。

从图 2(b)提纯前驱体的热分析 TG-DTA 曲线上可看出:经 440 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后,前驱体中的有机物发生了较充分的分解。结合图 3(c)可看出:经 440 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧生成的 SnO_2 晶化特征逐渐明显,其 XRD 图上增加了(200)、(220)、(301)等面的吸收峰。且经此温度焙烧后的样品呈雪白色柳絮状多孔结构。考虑热分析仪 TG-DTA 曲线的热滞后因素,可以认为:适当延长 440 $^{\circ}\text{C}$ 时的热处理时间,样品中的有机物可以在 440 $^{\circ}\text{C}$ 的焙烧温度下发生较完全的分解,生成较纯净的 SnO_2 晶体。

精确量取(110)面衍射峰的半峰宽,根据 Scherrer 公式计算 440 °C、540 °C、640 °C、740 °C 样品的晶粒尺寸分别为 4.9 nm、5.7 nm、6.1 nm 和 6.2 nm。

2.4 TEM 分析

样品经超声波分散后的 TEM 照片如图 4, 图 4 (a)、(b)、(c)、(d) 依次为 440 °C、540 °C、640 °C、740 °C 下煅烧 4 h 产物的 TEM 照片。从图 4 可以看出,经过不同温度处理样品的粒径在 5~10 nm 之间。但从 TEM 照片上可以看出,随热处理温度的升高,粉体出现了团聚现象。因此,结合其 FTIR、TG-DTA、XRD、TEM 的综合分析可以确定,该样品最适宜的焙烧温度应在 420~640 °C 之间。

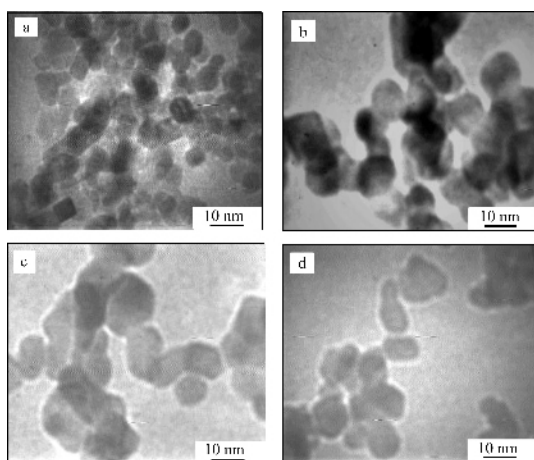


图 4 不同温度焙烧样品的 TEM 照片

Fig.4 TEM images for samples calcined at different temperatures

(a) 440 °C, (b) 540 °C, (c) 640 °C, (d) 740 °C

2.5 样品的 SEM 分析

前驱体在 440 °C、540 °C、640 °C 焙烧的产物均呈白色柳絮状多孔结构,740 °C 的产物呈淡黄色粉体。产物都极易粉碎,轻压或扫描电镜的电子束轰击就会使其粉碎。图 5 为 540 °C 热处理样品被扫描电镜电子束粉碎样品的 SEM 照片,从照片上可以看

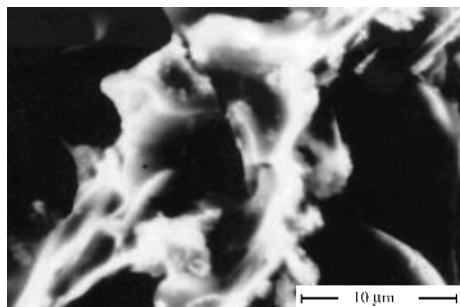


图 5 540 °C 处理样品的 SEM 照片

Fig.5 SEM image of the sample calcined at 540 °C

出,样品烧结后呈多孔微弧状结构。这种结构使样品的表面积尽可能地扩展,同时又保持了晶面间的连续性,这将对提高材料的气敏性能有很大帮助。

3 结 论

本文采用以 Sn 粒为原料,以热柠檬酸溶解 Sn 粒制备出红褐色前驱体,再通过热解前驱体的方法制备出粒径在 5~10 nm 之间的纳米晶 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。柠檬酸在起到溶解 Sn 作用的同时,又起到对材料的分散作用,所以制备的颗粒均匀,粒径较小。该方法突破了纳米 SnO_2 粉体的合成主要采用氯化物和醇盐以及昂贵有机金属锡化物的方法。同时又省去了制备过程中的洗涤工序,降低了制备过程中的设备要求,为这一重要材料的合成探索了新的思路。由于合成路线操作简单,设备条件要求低,原料成本低,合成晶粒小,且均匀,所以,采用该方法合成纳米 SnO_2 粉体具有很大的实用开发前景。

参考文献:

- [1] Oto K, Shinobe A, Manabe M, et al. *Sensors and Actuators B*, **2001**,**77**:525~528
- [2] Mercedes M, Julian M. *Electrochimica Acta*, **2000**,**46**:83~89
- [3] CHU Wei(储 炜), WU Sheng-Hui(吴昇辉), YOU Jin-Kua(尤金跨), et al. *Dianyuan Jishu(Chinese J Power Sources)*, **1998**,**22**(6):256~260
- [4] Waheed A B. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2002**, **71**: 281~294.
- [5] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美). *Nano-material and Nanostructure(纳米材料和纳米结构)*. Beijing: Science Press, **2001**.441
- [6] YI Hui-Zhong(易惠中). *Gongneng Cailiao(Function Materials)*, **1991**,**22**(5):286~293
- [7] Zhang Gong, Liu Meilin. *Sensors and Actuators B*, **2000**,**69**: 144~152
- [8] WANG Yu-De, MA Chun-Lai, WU Xing-Hui, et al. *Talanta*, **2002**,**57**:875~882
- [9] LI Quan(李 泉), ZENG Guang-Fu(曾广赋), XI Shi-Qaun(席时权). *Yingyong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **1994**, **11**(6):1~6
- [10] YANG Ming-Hua(杨华明), AO Wei-qin(敖伟琴), et al. *Cailiao Daobao(Materials Review)*, **2003**,**17**(5):36~38
- [11] ZHANG Jian-Rong(张建荣), GAO Qian(高 谦). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(6):641~

644

[12]HAO Run-Rong(郝润蓉), FANG Xi-Yi(方锡义), NIU Shao-Chong(钮少冲). *Inorg. Series Book of Inorganic Chemisty*, Vol.3 (无机化学丛书(第三卷)). Beijing: Science Press,

1998.391

[13]JING Xu-Ying(荆煦瑛), CHEN Shi-Di(陈式棣), ME En-Yun(么恩云). *IR Spectroscop-A Practical Guide*(红外光谱实用指南)[M]. Tianjin: Tianjin Tech. Press, **1992.363**