

水热合成法对纳米氧化锡粉体粒径和形貌的控制研究

王东新^{*,1,2} 钟景明¹ 孙本双¹ BAO X² 张建荣³

(¹宁夏东方钽业股份有限公司, 石嘴山 753000)

(²IPTME, Loughborough University, Loughborough, Leicestershire, LE11 3TU, UK)

(³华东理工大学, 上海 200237)

摘要: 利用氯化锡和氨水作为反应试剂, 通过水热合成技术制备了近球形、棒状、椭圆形、六角形等粉体形貌和粒径范围从 4 nm 至 120 nm 的纳米氧化锡粉体, 并对水热合成条件对粉体的粒径和形貌的影响进行了研究。所制备的粉体的 XRD 分析结果显示, 合成温度在 160 °C 以上并且合成时间在 3 h 以上, 粉体全部具有氧化锡晶体结构。利用透射电镜对粉体的粒径和形貌观察发现, 二氧化锡粉体的形貌和粒径可通过改变溶液的浓度, 合成温度与合成时间进行有效的控制, 其中合成温度与溶液浓度不仅可以控制合成粉体的粒径, 而且可以控制粉体的形貌。

关键词: 氧化锡; 水热合成; 纳米粉体

中图分类号: TN304.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)06-0892-05

Tin Oxide Nanoparticles with Controlled Morphology and Particle Size by Hydrothermal Method

WANG Dong-Xin^{*,1,2} ZHONG Jing-Ming¹ SUN Ben-Shuang¹ BAO X² ZHANG Jian-Rong³

(¹Ningxia Orient Tantalum Industry Co. Ltd., Shizuishan, Ningxia 753000)

(²IPTME, Loughborough University, Loughborough, Leicestershire, LE11 3TU, UK)

(³East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract: Tin oxide nanoparticles with different particle sizes and morphologies were synthesised by varying the concentration, heating temperature and duration time by hydrothermal method. The particles were characterised by X-ray diffraction(XRD) and transmission electron microscopy(TEM). The TEM micrographs show that spherical, rod-like, oval and Hexagonal shaped nanoparticles with particle sizes from 4 nm to 120 nm are synthesised when the parameters of synthesis are changed. XRD patterns indicate that all of nanoparticles synthesised are with the structure of tin oxide.

Key words: tin oxide; hydrothermal synthesis; nanoparticle

0 引 言

纳米材料因具有量子尺寸效应, 小尺寸效应和表面效应等, 因而在光、电、热、磁等方面具有很多的特殊性能并得到了广泛研发^[1]。氧化锡作为一种具有宽能带($E_g=3.6$ eV)n 型半导体材料, 是研究和应用

最早的气敏材料之一^[2,3]。由于其具有稳定的化学和机械性能, 并兼具透明导电的特性, 自 1962 年以来, 氧化锡在家庭、商业和工业领域都得到了广泛的应用^[4], 诸如气敏探测器^[5-8], 电极材料^[9]以及太阳能电池^[10,11]等等。制备 SnO₂ 纳米粉体的常用方法有液相沉淀法、微乳液法、化学气相沉积法、溶胶凝胶法和

收稿日期: 2008-01-14。收修改稿日期: 2008-03-07。

*通讯联系人。E-mail: wangdongxin123@hotmail.com

第一作者: 王东新, 男, 35 岁, 博士生; 研究方向: 纳米材料的研发与产业化。

水热合成法等。其中水热合成法与其他合成技术相比较,该方法所合成的粉体结晶度高,晶态完整,粉体粒径分布范围窄且形貌易于控制^[12]。有关水热法制备 SnO_2 粉体的文献报道很多,但所合成的 SnO_2 粉体的粒径基本为 10 nm 以下,粉体的形貌特征也难以分辨^[13]。在探测器制作和光化学、物理作用方面,基于 SnO_2 制造的电子设备的物化性能与其粉体的晶体结构、形貌和粒径密切相关^[14,15],因为二氧化锡材料的气敏效应是属于晶粒表面控制型的^[16]。因此,有效控制所合成二氧化锡粉体的形貌和粒径具有十分重要的应用价值。虽然也有研究者利用水热法合成出了长度在 20 nm 以下的棒状 SnO_2 ,但其使用了有机溶剂作为辅助介质^[17]。有机溶剂的使用,不仅污染环境,而且也对人体有害,为非绿色制备技术,同时对于工业生产又增加了生产成本。而本工作使用去离子水作为反应介质,通过有效控制合成温度、时间以及反应物浓度,成功制备了形貌和粒径可控的 SnO_2 纳米粉体。

1 实验部分

1.1 纳米粉体合成

试剂: $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (纯度为 99.0%,如皋化学试剂厂);质量比为 25%的氨水(Fisher Scientific, UK);去离子水为实验室自制。

首先将不同物质的量的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体溶于 21 mL 去离子水中配制成物质的量浓度为 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 和 3.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,并利用电磁搅拌器搅拌形成均匀溶液后,滴加 25%的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至溶液的 $\text{pH}=11$ 。最后将配制的溶液转入容积为 30 mL 的反应釜内,并保持反应釜的体积填充度为 70%。将密封后的反应釜放置于温度可控的干燥箱中在不同温度(160~220 $^{\circ}\text{C}$)和不同处理时间(6~48 h)下合成粉体。然后自然冷却至室温并将粉体收集,用去离子水离心清洗 5~10 次,直至用 AgNO_3 检测无 Cl^- 。最终将粉体在 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 12 h,备用。

1.2 纳米粉体表征

粉体的物相分析采用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪进行,辐射源为铜靶($\text{Cu } K\alpha_1=0.15406 \text{ nm}$),扫描速率为 $0.02^{\circ} \cdot \text{s}^{-1}$, 2θ 角的测量范围为 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 。利用 JOEL-2000FX 透射电子显微镜(TEM, 加速电压 200 kV)对粉体的形貌和颗粒尺寸进行观察测定。电镜样品制备是将粉体研磨后分散于无水乙醇中,并用超声波分散 5~10 min,然后将悬浊液滴于覆有碳

膜的铜网上,待酒精挥发干后,上镜观察。

2 结果与讨论

2.1 合成温度对粉体形貌和粒径的影响

反应起始溶液浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在不同温度水热处理 48 h 下合成粉体的 XRD 图(图 1)显示,在 160 $^{\circ}\text{C}$ 以上合成的粉体具有相同的晶体结构,各衍射峰位与标准 XRD 卡片(PDF No.41-1445)的数据基本一致,合成粉体的晶体结构为四方相 SnO_2 。从 SnO_2 的衍射图上可以看出,各衍射峰随着温度的增加逐渐变得尖锐,且相对衍射强度不断提高,说明 SnO_2 粉体的结晶度随着温度的提高而逐渐增加。同时,在温度相对较低的情况下(160 $^{\circ}\text{C}$ 和 180 $^{\circ}\text{C}$),晶面(110)的衍射峰半高宽较大,但当温度增加到 200 $^{\circ}\text{C}$ 以上时,相同晶面的衍射峰半高宽明显减小。根据 Scherrer 公式可以判断合成粉体的晶粒度与水热处理温度成正比变化。通过 TEM 测量的粉体粒径由 160 $^{\circ}\text{C}$ 的 6.2 nm 增长到 220 $^{\circ}\text{C}$ 的 120 nm,粉体粒径表现为随着温度的增加而增大。这是由于在合成温度相对较低的情况下(如 200 $^{\circ}\text{C}$ 以下), SnO_2 在去离子水中的溶解度较低,晶化后不容易再次溶解,因此合成的粉体的粒径一般都小于 10 nm^[18]。但随着温度的进一步提高,反应釜中的温度和压强都不断增加,为晶粒的长大提供了驱动力和能量,同时使得一些粒径较小的颗粒不断溶解,而溶解后的颗粒的直接贡献是增加了溶液中溶质的浓度,这促使了较大颗粒进一步长大,这符合 Ostwald 熟化机制^[19]。从 TEM 照片(图 2)可以看到:在相对较低温度 160 $^{\circ}\text{C}$ 下, SnO_2 粉体形貌为短棒状(图 2a),当温度升至 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,粉体的形貌变化为分散性良好的棒状(图 2c)。进一步升高

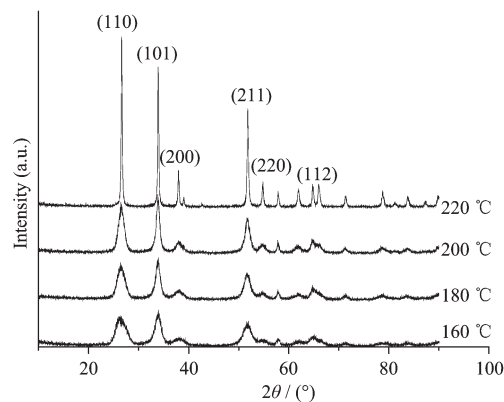


图1 不同温度下合成粉体的 XRD 图

Fig.1 XRD results of the samples synthesised at different hydrothermal treatment temperatures

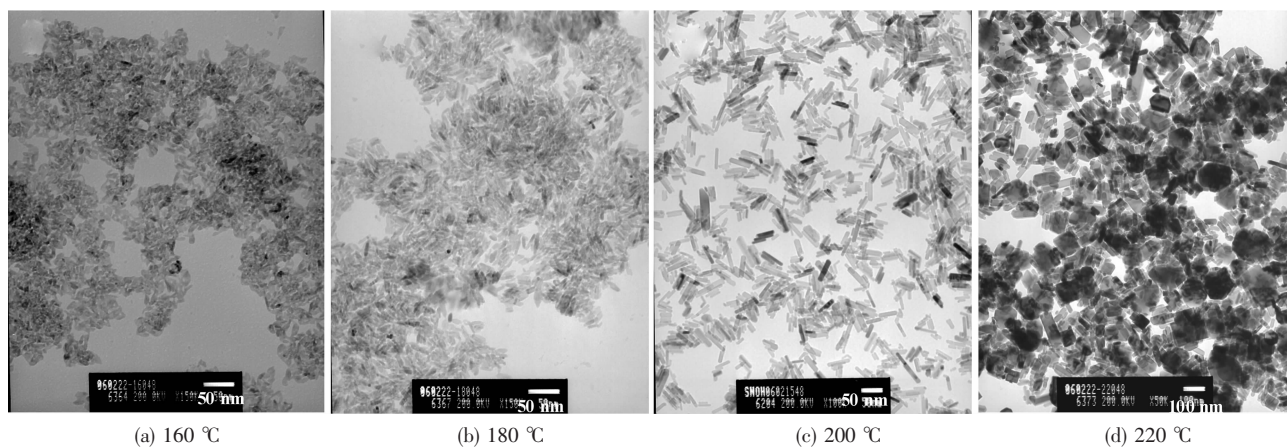


图 2 不同温度下合成粉体的 TEM 形貌像

Fig.2 Morphologies of particles synthesised at different hydrothermal treatment temperatures

温度至 220 °C 时, 粉体的形貌由分散良好的棒状转化为六角形状(图 2,d)。粉体形貌的改变还导致了粉体的 XRD 图(图 1)的变化。从图中可以看到, 棒状粉体的 XRD 谱线的最强峰为(101)峰, 但当粉体形貌由棒状转化为六角形状后, 衍射最强峰也由(101)转变为(110)峰, 说明棒状粉体在[101]晶向具有择优取向。粉体形貌在 220 °C 时发生转变可能与水热过程中溶液中的 NH_4^+ 浓度有关。有研究者发现 NH_4^+ 在水热法合成金属氧化物过程中具有模板作用^[20-22]。在温度低于 200 °C 时, 反应溶液中的 NH_4^+ 浓度较大, NH_4^+ 能够发挥模板作用而形成棒状粉体。但当温度增加至 220 °C 时, 可能由于温度太高而使 NH_4^+ 以气态 NH_3 逸出而导致溶液中 NH_4^+ 浓度降低, 从而弱化了其模板的作用而使合成粉体形貌发生改变。

2.2 合成时间的影响

为了研究水热处理时间对合成 SnO_2 粉体的形貌和粒径的影响, 该实验中水热处理温度设定在

200 °C, 起始溶液浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 时间变化范围为 6~48 h。图 3 是在不同处理时间下合成粉体的 XRD 衍射图。从图中可以看出在该实验条件下所合成的粉体均为 SnO_2 。通过 TEM 照片(图 4)可以看到

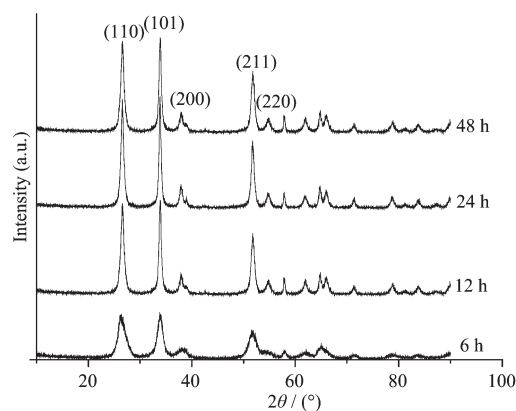


图 3 不同水热处理时间合成粉体的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the samples synthesised at 200 °C with different hydrothermal treatment time

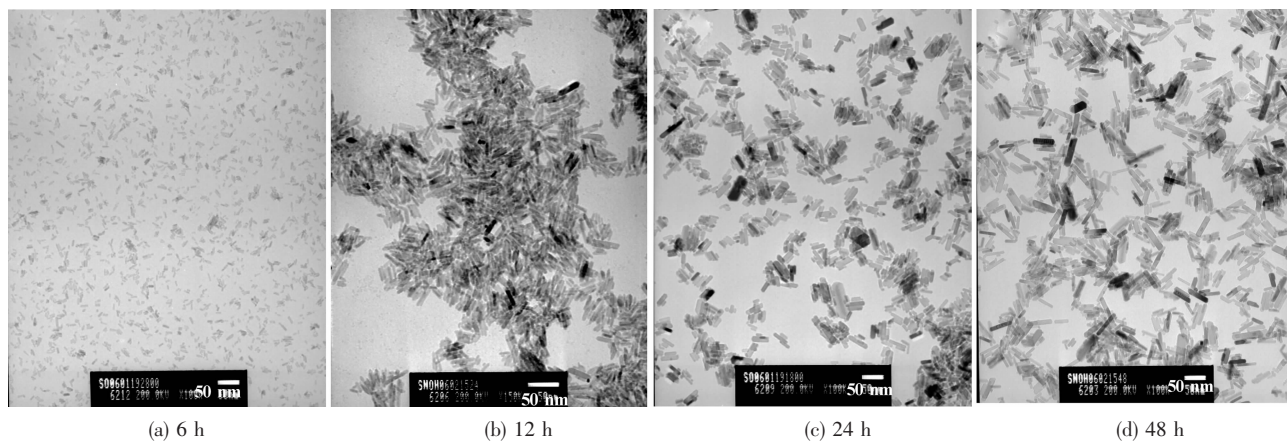


图 4 不同水热处理时间下合成粉体的形貌

Fig.4 Morphologies of tin oxide nanoparticles synthesised at 200 °C with different hydrothermal treatment time

在不同的水热处理时间所合成的 SnO_2 粉体具有不同粒径的棒状形貌。可见水热处理的时间仅仅影响合成粉体的粒径而不影响其形貌。但在处理时间为 6 h 时,形核的粒子没有足够的时间长大,形成粒径小于 10 nm 的纳米棒(图 4,a)。随着水热处理时间的不断延长至 48 h, SnO_2 粉体粒径也逐渐长大至 55 nm,而且粉体的表面也变得光滑(图 4,d)。这可能是由于在高温高压条件下,随着水热处理时间的延长,一些粒径较小的粒子被不断溶解而增加了溶液中可供颗粒生长的溶质的浓度,促使粒子进一步长大并且表面变得光滑。因此,通过不同的水热处理时间,可以有效控制棒状 SnO_2 粉体的粒径。

2.3 溶液浓度的影响

浓度是影响水热合成粉体粒径和形貌的另一个重要因素。合成温度和时间被设定为 200 °C 和 24 h,在反应物 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的初始浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,合成的粉体是只有 4 nm 左右的近球形粒子(图 5,a)。随着反应物浓度增加至 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, SnO_2 粉体的形貌由球形转变为棒状,粒径也增加至 30 nm 左右,该浓度下所合成粉体具有最大粒径(图 5,b)。在 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 浓度增加为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,通过 TEM 照片(图 5,c)可以发现 SnO_2 粉体的粒径减小到 12 nm 左右,而且形貌也开始向椭球形转变。进一步增大反应物浓度至 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, SnO_2 粉体

的形貌已经完全转化为椭球形状,但粉体的粒径不论是在长度方向还是径向都有所长大(图 5,d)。上述现象可能是因为在反应物浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,此时溶液中溶质的浓度太低,当形核完成后已经没有足够的溶质供粉体的进一步长大。在水热合成过程中形核数量与颗粒长大相互竞争,而在浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下可能满足了形核与颗粒长大的最佳条件,这样既保证了有一定的形核率又提供了颗粒的长大所需要的溶质浓度,合成的粉体粒径较大。当反应浓度增大为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,此时由于溶质浓度过大而导致成核率急剧增大,形核后溶液中尚有一定的溶质供颗粒的进一步长大,但总体上粉体的粒径减小了,并且形貌有向椭球形转变的趋势。但进一步增大反应物至 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,由于溶液处于过饱和状态,在这种情况下可能形核与颗粒长大在短时间内都很迅速,而且溶液中又有足够的溶质成分供颗粒进一步长大,因而合成粉体的粒径又有所增加,且形貌也改变为椭球形。上述 SnO_2 粉体形貌的变化可能仍与 NH_4^+ 浓度有关系。在实验中使用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 保持溶液的 pH 值为 11。在溶质浓度不断增大的情况下,相对而言,就降低了溶液中 NH_4^+ 浓度并降低了其作为模板的作用,导致了合成 SnO_2 粉体形貌的不断变化。可见通过控制反应物浓度就可以有效地控制合成 SnO_2 粉体的粒径和形貌。

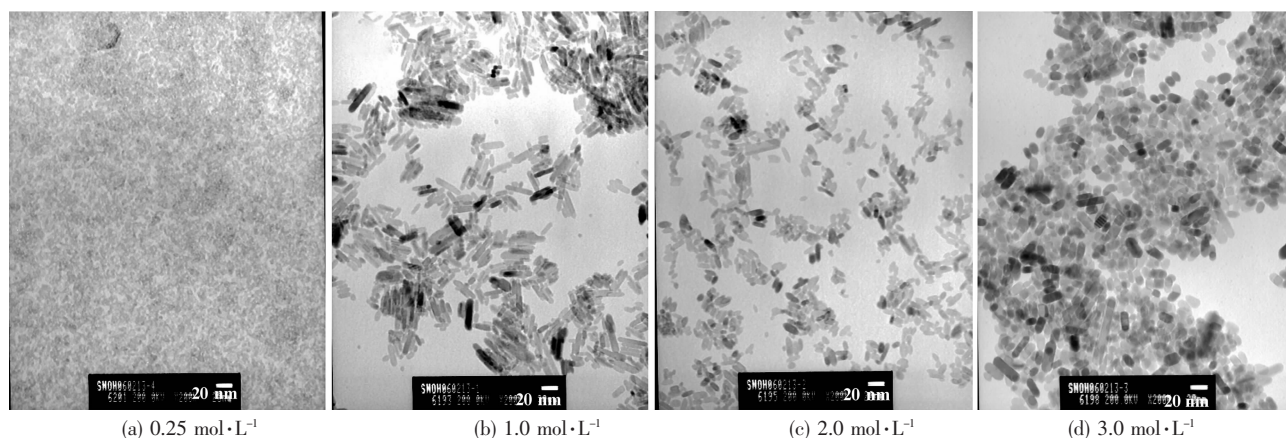


图5 不同反应物浓度合成 SnO_2 粉体的 TEM 形貌

Fig.5 TEM micrographs of tin oxide nanoparticles synthesised using different concentrations of $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

3 结论

水热合成温度,时间与溶液的浓度是影响合成纳米 SnO_2 粉体的形貌与粒径的重要实验参数。通过控制上述影响因素可以有效的控制纳米 SnO_2 粉体的粒径和形貌,其中合成温度与溶液的浓度不仅影

响氧化锡粉体的粒径,而且影响粉体的形貌。通过控制合成温度,时间和溶液浓度,成功制备了粒径范围为 4 nm 至 120 nm 的近球形,棒状,椭球形以及六角形纳米粉体。

致谢:感谢英国 Loughborough University 与宁夏东方钨

业股份公司对此项目的技术和资金支持。

参考文献:

- [1] Briringer R, Gliter H, Klein H P, et al. *Phys. Lett.*, **1984**, **102A**(2):365~369
- [2] Liu Y, Liu M L. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, **15**(1):57~62
- [3] HOU De-Dong(侯德东), LIU Yin-Kai(刘应开). *J. Inorg. Mater.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2002**, **17**(4):691~694
- [4] Ihokura K, Watson J. *The Stannic Oxide Gas Sensor-Principles and Applications*. London: CRC Press, **1994**.
- [5] Tamaki J, Nagaishi M, Teraoka Y, et al. *Surf. Sci.*, **1989**, **221**(1-2):183~196
- [6] Wang Y L, Jiang X C, Xia Y N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(52):16176~16177
- [7] Sahm T, Madler L, Gurlo A, et al. *Sensor Actuat. B*, **2004**, **98**:148~153
- [8] Niranjani R S, Hwang Y K, Kim D K, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, **92**(2):384~388
- [9] Harreld J H, Sakamoto J, Dunn B. *J. Power Sources*, **2003**, **115**(1):19~26
- [10] Chappel S, Zaban A. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **2002**, **71**(2):141~152
- [11] Vishwakarma S R, Rahmatullah, Prasad H C. *Solid State Electron.*, **1991**, **36**:1345~1348
- [12] Qian Y, Chen Q W, Chen Z Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **1993**, **3**:203~206
- [13] ZHANG Zi-Sheng(张子生), ZHANG Xiao-Jun(张晓军), WANG Wei-Wei(王伟伟), et al. *J. Synthetic Crystals*(*Rengong Jingti Xuebao*), **2006**, **35**(4):736~738
- [14] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**(51):13669~13679
- [15] Vlachos D S, Papadopoulos C A, Avaritsiotis J N. *J. Appl. Phys.*, **1996**, **80**:6050~6053
- [16] CHEN You-Cun(陈有存), ZHANG Yuan-Guang(张元广). *Chinese J. Chem. Phys.*(*Huaxue Wuli Xuebao*), **2005**, **18**(6):1015~1018
- [17] Chen B, Russell, Shi M J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(19):5972~5973
- [18] WEI Zhi-Ren(韦志仁), LI Jun(李 军), LIU Chao(刘 超), et al. *J. Synthetic Crystals*(*Rengong Jingti Xuebao*), **2006**, **5**(1):107~109
- [19] Fan W L, Zhao W, You L P, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**:4399~4403
- [20] Soler-Illia G J de A A, Sanchez C, Lebeau B, et al. *Chem. Rev.*, **2002**, **102**(11):4093~4138
- [21] Lii K H, Huang Y F, Zima V, et al. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**:2599~2609
- [22] Wang Z, Qian X F, Yin J, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**(6):2144~2149