

溶剂热法制备 ATO 纳米球及其性能研究

朱冰洁^{1,2} 周 峰² 张青红² 陈丽芸² 李耀刚^{*,1,2} 王宏志^{*,2,3}

(¹ 东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

(² 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

(³ 东华大学教育部先进玻璃制造技术工程研究中心, 上海 201620)

摘要: 以五水四氯化锡和三氯化锑为主要原料, 以乙二醇为溶剂, 采用溶剂热法合成了锑掺杂氧化锡(ATO)纳米球。用 X 射线衍射仪和透射电子显微镜对合成的 ATO 纳米球进行结构表征, 用紫外可见分光光度计和低阻抗表面阻抗仪研究其光电性能。结果表明: 所合成的 ATO 均为四方晶型结构, 由粒径为 5~10 nm 的 ATO 纳米晶聚集成直径为 80~120 nm 的纳米球, 且分散性良好。Sb³⁺ 掺杂量对 ATO 纳米球的光、电性能有很大影响, 随着 Sb³⁺ 掺杂量的增加其可见光透过率和电导率都呈现先增大后减小的变化关系。在 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比为 9:100 时其光电性能达到最佳。

关键词: 溶剂热法; ATO 纳米球; 光学性能; 导电性

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)02-0226-05

Solvothermal Synthesis of Sb-Doped SnO₂ Nanospheres and Their Properties

ZHU Bing-Jie^{1,2} ZHOU Feng² ZHANG Qing-Hong²

CHEN Li-Yun² LI Yao-Gang^{*,1,2} WANG Hong-Zhi^{*,2,3}

(¹ State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

(² College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

(³ Engineering Research Center of Advanced Class Manufacturing (MOE), Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Sb-doped SnO₂ (ATO) nanosphere was synthesized by the solvothermal route, starting with SnCl₄·5H₂O and SbCl₃. The obtained samples were characterized by X-ray diffraction pattern, transmission electron microscopy, UV-visible transmission spectrophotometer and low-impedance surface impedance instrument. The results indicated that the 80~120 nm monodispersed ATO nanosphere was tetragonal structure, which was composed of numerous 5~10 nm ATO nanocrystallines. The Sb³⁺ doping content had a significant impact on optical property and electrical conductivity. With the increase of Sb³⁺ doping content, the transmittance in visible region and the conductivity were increased first, and then decreased. The preferable $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ molar ratio was 9:100.

Key words: solvothermal method; ATO nanosphere; optical property; electrical conductivity

氧化锡(SnO₂)是禁带宽度为 3.8 eV 的宽带半导体, 其本身不具有导电性, 通过 Sb、F 等掺杂之后, 使它们占据晶格中 Sn 的位置, 以一个一价正电荷中心和两个价电子, 形成 n 型半导体, 可使其具有特异

的光电性能和气敏性能^[1]。其中, Sb 掺杂 SnO₂(ATO) 具有高导电性、高透光率、高红外反射率、高紫外吸收率、耐高温、抗腐蚀、机械稳定性好等特异的电学、光学、热学性能, 且具有最优的性价比, 因此关于

收稿日期: 2010-09-06。收修改稿日期: 2010-10-25。

国家自然科学基金(No.50772022, 50772122); 教育部科技创新工程重大项目培养基金项目(No.708039); 上海市重点学科建设项目(No.B603)和高等学校学科创新引智计划项目(No.111-2-04)资助。

*通讯联系人。E-mail: yaogang_li@dhru.edu.cn, wanghz@dhru.edu.cn, Tel: 021-67792342, 021-67792881

ATO 的研究开发受到了广泛关注^[2-4]。ATO 可以应用于显示器件的 LCD 显示屏^[5],抗静电材料^[6],可交换 Li 离子电池^[7],光学电子器件^[8]以及生物的电化学检测^[9]等方面。在应用中 ATO 纳米粉体不仅需要纯度高,而且要满足粒径小、分散性好,但是现在很难合成得到具有良好分散性且粒径小的 ATO 纳米粉体,所以需要加强 ATO 纳米粉体制备工艺方面的研究。制备 ATO 纳米粉体的方法很多,按物质的原始状态可分为固相法、液相法和气相法。由于气相法设备成本高,工艺参数难以掌握,而固相法掺杂均匀性差,故采用液相法制备纳米粉体的研究更为广泛。液相法分为溶胶凝胶法^[10]、化学共沉淀法^[11]、水热法^[12]、配位法^[13]、燃烧合成法^[14]等。陶亮等^[15]用共沉淀法制备了 ATO 纳米颗粒,通过调节其反应条件来研究其粒度和分布情况,但所制得 ATO 粉体的分散性有待改进,且形成的颗粒也较大,所以不能很好地满足 ATO 纳米粉体在应用中颗粒小且分散性好的要求。Wang^[16]等用溶胶凝胶法以 SnCl_4 和 $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 为原料制备了高结晶、粒径小的纳米 ATO,与锂离子发生氧化还原反应,在锂离子电池中有很好的应用。但是溶胶凝胶法最大的问题是所使用的原材料价格贵,不适合于大规模的工业生产。Zhang^[17]等用水热法制备了具有高比表面、分散性较好的 ATO 纳米粉体。综上所述,现有制备方法得到的 ATO 纳米粉体都有一定程度的团聚。溶剂热法具有合成温度低、粉体纯度高、分散性能好等优点,并且能很好地解决纳米粉体的团聚问题。

本文采用廉价的五水四氯化锡和三氯化锑为原料,以乙二醇为溶剂,同时加入十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为表面活性剂,用溶剂热法制备分散性良好的 ATO 纳米球。使用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、紫外可见分光光度计和低阻抗表面阻抗仪对粉体进行了表征。结果表明:所制得的 ATO 为四方金红石结构,由粒径为 5~10 nm 的 ATO 纳米晶聚集成均匀分散直径 80~120 nm 的纳米球。

1 实验部分

1.1 ATO 纳米球的制备

在室温下,按一定 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比[(5~13):100]称取五水四氯化锡和三氯化锑(除特别说明,所用原料均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司),溶于少量无水乙醇中,加入 0.1 g SDBS 和 40 mL 乙二醇溶液,混合均匀得到反应溶液;将反应溶液移入反应釜中

(填充度约为反应釜容积的 2/3),在 140~200 °C 恒温反应 18 h,自然冷却至室温并进行离心分离,用去离子水和无水乙醇洗涤至无氯离子为止,产物在 60 °C 烘干 12 h 后得到 ATO 纳米球。

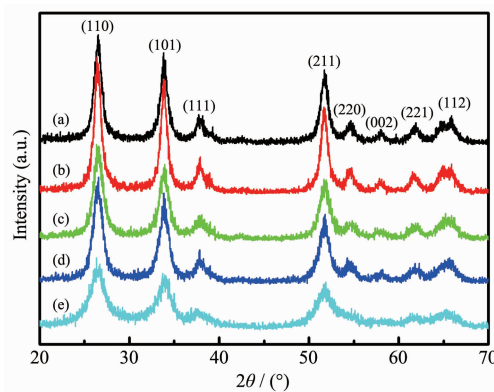
1.2 测试方法

用 Rigaku D/max-2550V 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD) 仪分析其结晶性, Cu 靶 $K\alpha$ 线($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$)。用 Hitachi-800 型透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM) 观察粉体的形貌及颗粒大小。将 0.01 g ATO 纳米粉体分散在 10 mL 无水乙醇中,用 Model lambda 35 型紫外-可见分光光度计测试样品光学情况。将 0.2 g ATO 纳米粉体以 10 MPa 的压力将其压成 10×10 mm 片状材料,用 MCP-T360 低阻抗分析仪对其导电性能进行测试研究。

2 结果与讨论

2.1 ATO 纳米球的 XRD 分析

图 1 为溶剂热法制备的不同 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比 ATO 纳米球的 XRD 图。图 1 中的谱线完全符合 SnO_2 的四方晶相结构(JCPDS No.41-1445),并没有 Sb_2O_3 的特征峰和其他杂峰出现。表明在 180 °C 水热条件下,掺杂的 Sb^{3+} 均已进入基体 SnO_2 晶格中。从 XRD 图上还可以看到:所有衍射峰明显宽化,表明所得粉体结晶性好且晶粒尺寸均比较小。随着 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比的增加衍射峰略显宽化,表明所得粉体的晶粒尺寸在逐渐减小。根据 Scherrer 公式由(110)面计算 ATO 纳米晶的晶粒尺寸, $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比为 5:100、7:100、9:100、11:100 和 13:100 时,其晶粒尺寸分别为 9.15、8.98、7.58、7.11 和 5.69 nm。说明了 Sb^{3+} 掺杂有效抑制了 SnO_2



(a) 5:100; (b) 7:100; (c) 9:100; (d) 11:100; (e) 13:100

图 1 不同 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比 ATO 纳米球的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of ATO nanospheres with different $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ molar ratio

基体颗粒的增长,其原理主要是杂质离子进入基体后能够在基体颗粒的表面形成偏析层,从而有效降低了体系的总能量,抑制了颗粒的长大^[18]。

配制 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比为 9:100 的 ATO 反应溶液,分别在 140、160、180 和 200 °C 下进行溶剂热反应 18 h。溶剂热反应后,反应温度为 140 °C 时,制备的溶液中没有沉淀产生,不能生成 ATO。而反应温度为 200 °C 时,所制备的 ATO 溶液的粘度过大,形成溶胶状物质,无法离心分离出 ATO 粉体。图 2 为 180 °C (a) 和 160 °C (b) 反应 18 h 制得 ATO 纳米球的 XRD 图。由图可知所制备的粉体均为四方相金红石结构的 SnO_2 (JCPDS No.41-1445)。反应温度从 160 °C 升高到 180 °C,衍射峰更明显且变得尖锐,这表明 SnO_2 晶粒的晶化特征随反应温度的升高逐渐明显,晶体结构随反应温度的升高渐趋完整。根据 Scherrer 公式由 (110) 面计算 ATO 纳米晶的晶粒尺寸,反应温度为 180 和 160 °C 时晶粒尺寸分别为 8.98 和 7.23 nm。随反应温度的升高,粉体的晶粒尺寸增大。这是由于反应先生成了前驱物 $\text{Sn}(\text{OH})_4$,在溶剂热反应时其发生脱水缩合和晶化作用,形成 SnO_2 纳米晶。反应温度升高,产物的重结晶作用增强,使得 SnO_2 微晶的长大,结构更加完整。反应温度越高,晶核生长活化能越大,晶粒成长就越快,越容易形成大晶粒,所以粉体晶粒尺寸增大^[19]。

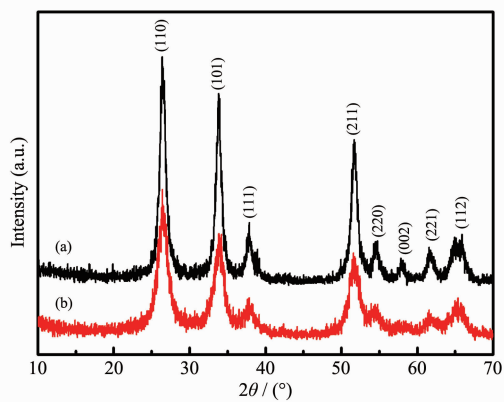


图 2 不同反应温度制备的 ATO 纳米球的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of ATO nanospheres synthesized at (a) 180 °C; (b) 160 °C

2.2 ATO 纳米球的 TEM 分析

为了更好的观察 ATO 纳米球的形貌特征,对其进行了 TEM,高分辨透射电镜(HRTEM)观察和电子选区衍射图(SAED)分析。图 3(a)是 180 °C 反应 18 h 制备的 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比为 9:100 的 ATO 纳米球的 TEM 图,由图可见其纳米球的直径在 80~120 nm 左右,

具有良好的分散性。图 3(b)是单个 ATO 纳米球的 TEM 图,可以看出 ATO 纳米球是由晶粒尺寸在 5~10 nm 的纳米晶聚集而成的纳米球,与 Scherrer 公式计算晶粒大小的结论相符。图 3(c)是(b)图中圆圈部分的 HRTEM 图,从晶格条纹分析,图中所示的晶格间距为 0.33 和 0.26 nm,分别与四方晶相 SnO_2 标准卡片 JCPDS No.41-1445 的(110)和(101)晶面的晶格间距相符。图 3(d)是相对应的选取电子衍射图,与 XRD 图中的晶面一一对应。

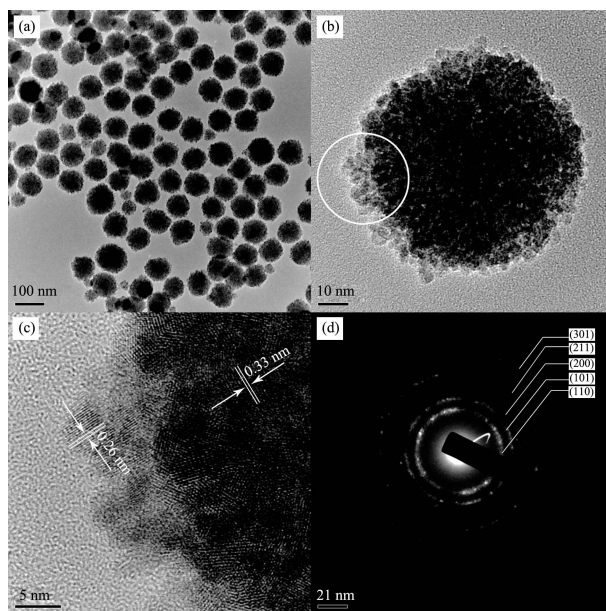


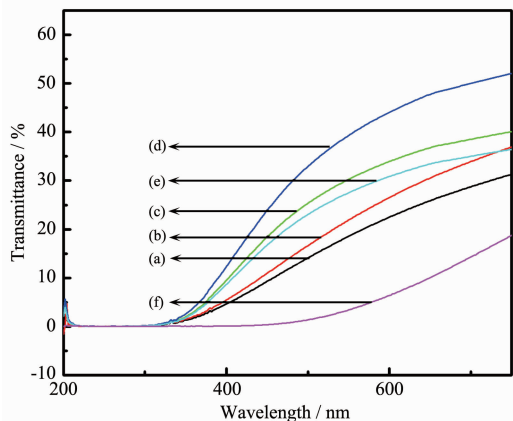
图 3 ATO 纳米球的普通 TEM 图(a); 单个 ATO 纳米球的 TEM 图(b); 高分辨 TEM 图(c); 选区电子衍射图(d)

Fig.3 Typical TEM images of ATO nanospheres (a); TEM image of individual ATO nanosphere (b); HRTEM image of ATO nanosphere (c); SAED pattern of the ATO nanospheres (d)

2.3 ATO 纳米球的紫外-可见光谱分析

称取 ATO 纳米球 0.01 g 分散在 10 mL 无水乙醇中,用紫外可见光谱图研究其光学性能。图 4 为 180 °C 反应 18 h 制备的不同 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比 ATO 纳米球的紫外可见光谱图。从图中得出,在紫外区域(200~400 nm)中 SnO_2 及各掺杂量的 ATO 均不透过紫外光,有良好的隔紫外性能。在可见光区域(400~800 nm),当 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}} \leq 9:100$ 时,随着 Sb^{3+} 掺杂量的增加,其可见光透过率呈上升趋势;当 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}} > 9:100$ 时,随着 Sb^{3+} 掺杂量的增加,其可见光透过率逐渐下降。这是由于当 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比小于一定值时,ATO 中含有较高的自由载流子浓度,其对光波的吸收由近红外区进

入可见光波段,产生较弱的自由载流子吸收。而当 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比大于一定值时, Sb^{3+} 掺杂增大导致了其内部缺陷增多,造成了透过率的降低^[20]。由图中得出结论,在 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比为9:100时具有最优光学性能。



(a) SnO_2 ; (b) 5:100; (c) 7:100; (d) 9:100; (e) 11:100; (f) 13:100

图4 不同 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比ATO纳米球的紫外-可见光谱

Fig.4 UV-Vis transmittance spectra of ATO nanospheres with different $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ molar ratio

2.4 ATO纳米球的电学性能分析

图5为180℃反应18h制得ATO的电导率随 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比的变化关系。随着 Sb^{3+} 掺杂量的增加,ATO的电导率逐渐上升,但过多的掺杂时又出现下降的现象,其中在 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比为9:100时其电导率最高。这是由于ATO的载流子主要是 Sb^{3+} 转化为 Sb^{5+} 替代了 Sn^{4+} 进入晶格所产生的,从而使载流子的浓度增加,提高了其电导率。但当 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比达到一定峰值后再增加 Sb^{3+} 的含量, Sb^{3+} 转化为 Sb^{5+} 的几率逐渐下降,也就是 $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ 比例将逐渐下降,使得出现了晶格的无序化导致总体载流子数目的下降。另外,随 Sb^{5+}

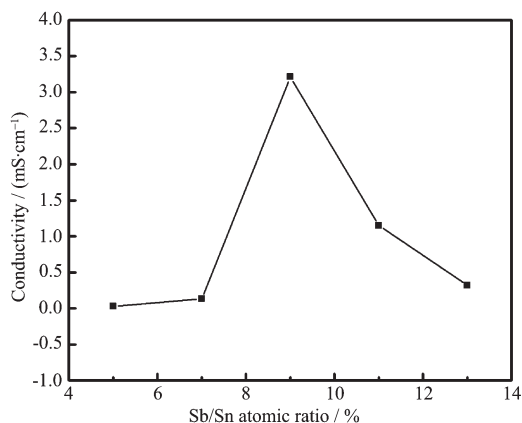


图5 不同 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比ATO纳米球的电导率

Fig.5 Conductivities of ATO nanospheres with different $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ molar ratio

浓度增加,离子化杂质散射增强,载流子迁移率也会下降^[21]。综上所述,所以图中呈现出ATO纳米球的电导率随 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比的增加而先增大后减小的变化关系。

$n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比为9:100,分别在180和160℃反应18h时,合成ATO纳米球的电导率为3.21和1.12 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这是由于反应温度较低时, Sb 的掺杂反应不完全, Sb^{5+} 离子浓度低,导电载流子的浓度低,电导率小;另一方面低温下样品的晶粒细小,晶体中存在大量的缺陷和晶粒边界,它们阻碍了导电载流子的迁移,也导致粉末的电导率下降。而当温度较高时,样品中的 Sb^{5+} 增多,载流子浓度增加,而且样品晶体结构趋于完整,晶体缺陷对载流子的迁移率影响降低,因而粉末的电导率较大^[22]。

3 结论

(1) 用五水四氯化锡和三氯化锑为主要原料,以乙二醇为溶剂,采用溶剂热法制备了分散均匀,由粒径为5~10 nm的ATO纳米晶聚集成直径为80~120 nm的纳米球。

(2) 合成的ATO纳米球具有良好的隔紫外性,且当 $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比为9:100在可见光区透过率最佳。

(3) $n_{\text{Sb}}/n_{\text{Sn}}$ 比为9:100,180℃反应18h制备的ATO纳米球具有良好的导电性能,电导率达到3.21 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] ZHANG Jian-Rong(张建荣), GAO Lian(高濂). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2003**,**24**(9):1544-1547
- [2] Jeon H J, Jeon M K, Kang M, et al. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**: 1801-1810
- [3] Giralda T R, Escote M T, Bernardi M I B, et al. *J. Electroceram.*, **2004**,**13**:159-165
- [4] LI Shan-Ping(李善平), CAO Han-Lin(曹翰林), HU Zhen(胡振). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(3):369-374
- [5] Guzman G, Dahmani B, Puetz J, et al. *Thin Solid Films*, **2006**,**502**:281-285
- [6] Zheng M, Wang B. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2009**, **19**:404-409
- [7] Wang Y D, Chen T. *Electrochim. Acta*, **2009**,**54**:3510-3515
- [8] Zhang D L, Tao L, Deng Z B, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2006**,**100**:275-280

- [9] ZHANG Wen(张文), TANG Hui(唐辉), GU Jing(顾静), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2005**, **23**(14):1313-1317
- [10] Zhang D L, Deng Z B, Zhang J B, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2006**, **98**:353-357
- [11] MENG Jie(孟杰), SUN Shu-Qing(孙淑清), LI Ting(李婷), et al. *Chem. Ind. Eng. (Huaxue Gongyi Yu Gongcheng)*, **2007**, **24**(4):309-313
- [12] Bai F F, He Y, He P, et al. *Mater. Lett.*, **2006**, **60**:3126-3129
- [13] ZHANG Jian-Rong(张建荣), GAO Lian(高濂), GU Da(顾达). *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2003**, **18**(4):923-928
- [14] Zhang J R, Gao L. *Mater. Res. Bull.*, **2004**, **39**:2249-2255
- [15] TAO Liang(陶亮), ZHANG Dao-Li(张道礼), LIANG Yan-Bin(梁延彬), et al. *Piezoelectec. Acoustoop. (Yadian Yu Shengguang)*, **2006**, **34**(2):207-209
- [16] Wang Y D, Djerdj I, Smarsly B, et al. *Chem. Mater.*, **2009**, **21**:3202-3209
- [17] Zhang J R, Gao L. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, **87**:10-13
- [18] Castroa R H R, Hidalgo P, Muccillo R, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, **214**:172-177
- [19] DING Chang-Sheng(丁常胜), MIAO Hong-Yan(苗鸿雁), LUO Hong-Jie(罗宏杰). *Electron. Comp. Mater. (Dianzi Yuanjian Yu Cailiao)*, **2005**, **24**(1):1-3
- [20] ZENG Fan-Ju(曾凡菊), LI Ling(李玲), ZHOU Chao(周超). *Electron. Comp. Mater. (Dianzi Yuanjian Yu Cailiao)*. **2009**, **28**(12):27-29
- [21] LIU Jian-Ling(刘建玲), LAI Qiong-Lin(赖琼琳), CHEN Zong-Zhang(陈宗璋), et al. *J. Mater. Sci. Eng. (Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao)*, **2005**, **23**(4):565-569
- [22] Goebbert C, Bisht H, Dahoudi N. *J. Sol-gel Sci. Technol.*, **2000**, **19**:201-204