

锑掺杂二氧化锡(ATO)纳米颗粒:共沸蒸馏干燥法制备及隔热性能

李松岭¹ 朱朋莉^{*,1} 孙 蓉^{*,1} 汪正平²

(¹中国科学院深圳先进技术研究院,深圳 518055)

(²香港中文大学)

摘要:以五水合四氯化锡、三氯化锑为原料,乙醇为溶剂,氨水为沉淀剂,乙酸异戊酯为共沸溶剂,共沸蒸馏干燥前驱体溶胶,650 °C煅烧后制备了单分散不同锑掺杂量的掺锑二氧化锡(ATO)纳米颗粒。结果表明,锑含量对颗粒粒径、光电性质具有重要影响,10mol%锑掺杂量时,样品具有最低的电阻率以及最优良的光学性质(最高的可见光透过率与近红外屏蔽效果),电学性质。ATO与聚氨酯复合涂膜玻璃隔热测试表明,涂层薄膜具有优良的隔热效果,能够有效地减小热量的传递与扩散。

关键词:掺锑二氧化锡;共沸干燥;光电学性质;隔热

中图分类号:O658.6;O614.53

文献标识码:A

文章编号:1001-4861(2014)08-1883-06

DOI:10.11862/CJIC.2014.261

Sb-Doped SnO₂ Nano-Particles: Synthesis by Azeotropic Drying Method and Insulating Property

LI Song-Ling¹ ZHU Peng-Li^{*,1} SUN Rong^{*,2} WONG Ching-Ping²

(¹Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

(²The Chinese University of Hong Kong, Shatin, NT, Hong Kong SAR, China)

Abstract: Sb-Doped SnO₂ (ATO) nanoparticles with different antimony doping levels were synthesized by azeotropic drying of the precursor using isoamyl acetate as the azeotropic solvent and then calcined at 650 °C for 1 h. The obtained ATO nanoparticles possess tetragonal structure with uniform particle size. Antimony doping content has great effect on the optical and electrical properties of the ATO nanoparticles, as well as the particle size. With antimony doping content of 10mol%, the ATO nanoparticles have the lowest resistivity and the best optical properties which have good transmittance in visible and big reflection in NIR region. The films of waterborne polyurethane, which are complexed with ATO nanoparticles, as the thermal insulating test on the glass substrates showed excellent heat insulating effect, and can block the heat transfer and diffusion effectively.

Key words: ATO; azeotropic drying; optical and electrical properties; heat insulating

锑掺杂纳米氧化锡(ATO)由于其具有优良的电学性能、光学性能、气敏性能以及优良的耐候性、机械稳定性等,在导电高分子、光伏太阳能电池、气敏传感器、建筑节能隔热、抗静电材料、LED显示屏、锂离子电池等方面具有广泛的潜在应用^[1-2]。近年

来,通过水热^[3]、溶剂热^[4]、燃烧法^[5]、溶胶-凝胶法^[6-7]、激光脉冲法^[8]、化学气相沉积^[9-10]等方法对ATO粉体、纳米颗粒以及薄膜的制备做了较多的研究。相对于其他透明导电隔热材料,如掺铟氧化锡(ITO)^[11-12]、掺铝氧化锌(AZO)^[13-14]、稀土掺杂氧化锡^[15]

收稿日期:2014-01-16。收修改稿日期:2014-03-16。

国家自然科学基金(No.21101165);广东省“先进电子封装材料”创新团队项目(No.2011D052 & KYPT20121228160843692);深圳市基础研究项目(No.JC201005270372A);深圳市战略性新兴产业发展专项(No.JSGG20120615161915279)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: pl.zhu@siat.ac.cn, rong.sun@siat.ac.cn, Tel: 0755-86392103

等,ATO 具有最佳的性价比,这使得其具有较为广阔的应用前景。

未经掺杂的二氧化锡属于四方晶系,为金红石构型,禁带宽度达 3.8 eV,几乎不具备导电性能。当小剂量铟、锑、氟等离子掺入之后,掺杂离子会取代二氧化锡晶格中的锡原子并伴有取代晶体结构中的间隙,形成电子空穴或者载流子作用,使其转变为电学性质较好的 n 型半导体材料^[16-17]。研究表明,在较低掺杂量范围内,掺杂原子的引入不会改变其晶格结构,并随着掺杂元素量的增大,晶粒尺寸有减小趋势^[5]。

本工作采用廉价的四氯化锡与三氯化锑为原料,氨水为沉淀剂,共沸溶剂干燥 ATO 前驱体溶胶的方法制备出粒径分布均匀的纳米 ATO 粉体,合成周期短,产率高,实验条件简单,所得粉体分散性能良好。

1 实验部分

1.1 ATO 纳米颗粒的制备

在室温下,于 250 mL 三口瓶中按 $n_{\text{Sn}}/n_{\text{Sb}}=(1\sim6):20$ 的比例称取五水合四氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和三氯化锑(SbCl_3)共计 0.025 mol,于 50 mL 无水乙醇中搅拌溶解,加入 2 mL 浓 HCl 防止氢氧化锑沉淀生成,随后在快速搅拌下加入 15 mL 浓氨水,30 min 后体系变为白色凝胶状,将所得的凝胶在 $8\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心除氯,并对离心产物用去离子水超声、搅拌、洗涤数次至离心上清液用 AgNO_3 检测无氯离子,此时锡锑共沉淀产物全部转变为黄绿色透明溶胶。按溶胶质量的 5% 称取 PEG800 于溶胶体系中,超声搅拌溶解均匀后,按体积比 1:2 量取共沸溶剂乙酸异戊酯,混合均匀,置入 500 mL 三口瓶中,磁力搅拌,155 °C 共沸蒸馏得到淡黄色前驱体粉末,650 °C

煅烧 1 h 得到蓝黑色 ATO 纳米粉体。(文中 ATO-5 表示锑按照物质的量之比 5% 掺杂,以此类推,ATO-10、ATO-15、ATO-20、ATO-25、ATO-30 分别表示锑掺杂物质的量之比为 10%、15%、20%、25% 和 30%。)(所用试剂均为分析纯,国药集团)。

1.2 复合隔热涂膜制备

将 ATO-10 粉体与聚氨酯(APU-66)按照质量比 2:8 混合均匀,添加质量比 2% 的流平剂,加水稀释 2 倍,搅拌超声分散均匀,通过线棒涂膜器在玻璃板上涂膜、固化。通过选用不同螺纹深度的涂膜棒控制膜厚。然后在自制的隔热测试箱内测试 ATO/APU 薄膜的隔热性能。

1.3 测试方法

通过 X-射线衍射仪 (Rigaku D/max-2550V, Japan) 进行物相分析, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154\,18\text{ nm}$), 扫描速率为 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $20^\circ\sim90^\circ$ 。粉体微观形貌以及粉体组成(EDS)通过场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, FEI Nova Nano SEM 450) 进行检测。将 ATO 粉体分散于水中,通过动态光散射激光粒度分析仪 (Malvern Zetasizer Nano ZS90, England) 对颗粒粒径分布进行检测分析。取 2 g ATO 粉体与 8 mL 去离子水,加入 0.5 g 分散剂,超声、搅拌均匀,在 $800\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 s, $1\,500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 30 s 条件下旋转涂膜,通过 UV-Vis-IR (Shimadzu UV-3600, Japan) 光谱仪测试涂膜透过率(300~3 000 nm)。将粉体在 30 MPa 条件下压片并采用四探针仪 (Lucas Labs Pro4) 测试其电阻率。所有测试均在室温条件下进行。

2 结果及讨论

如图 1 所示为乙酸异戊酯共沸蒸馏干燥除去 ATO 前驱体颗粒表面水分子的机理示意图,共沸溶剂分子链中含有强极性官能团,在蒸馏过程中羰基

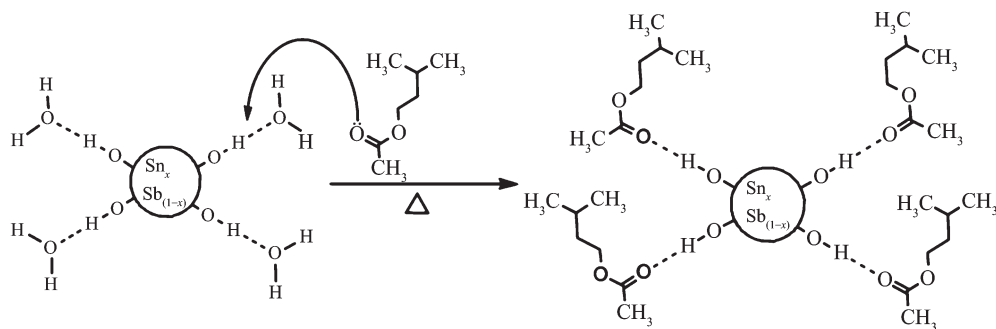


图 1 乙酸异戊酯共沸蒸馏干燥除去 ATO 前驱体颗粒表面水分子的机理示意图

Fig.1 Scheme for azeotropic drying to remove the water molecules from the surface of ATO precursor using isoamyl acetate

官能团取代水分子与 ATO 前驱体颗粒表面羟基形成氢键, 对前驱体颗粒吸附包裹, 形成油包水结构, 疏水基团向外展开, 增大了包覆体间的斥力, 减小了干燥过程中前驱体颗粒之间的团聚; 此外, 吸附在前驱体表面的共沸溶剂分子在前驱体煅烧过程中除去, 并产生气体互相排斥, 避免了煅烧过程中粉体的严重团聚。

图 2 为实验制备 ATO 纳米颗粒的 XRD 衍射图。当锑掺杂量不高于 25mol% 时, 样品的衍射峰均为单一的四方相 SnO_2 晶体结构 (PDF: 41-1445), 未有其它物相晶体衍射峰出现, 表明在掺杂量不高于 25mol% 时, Sb 离子全部进入 SnO_2 基体的晶格中。另外, 当锑掺杂量从 5mol% 逐渐增加至 25mol% 时, 衍射峰逐渐宽化, 对应于晶粒尺寸逐渐降低, 基于谢乐公式 ((110) 衍射峰) 计算的晶粒尺寸分别为: 15.98、10.38、10.31、9.59 和 8.28 nm, 随着掺杂量的增多, 晶粒尺寸降低的原因是由于 Sb 离子掺入 SnO_2 晶格后降低了基体体系能量, 抑制了晶粒的长大。衍射峰强度随着含锑量的增加而逐渐降低, 表明粉体的结晶性能随着掺杂量的增大而下降。但 ATO-30 的 XRD 衍射峰急剧增强, 并出现了杂质 SbO_2 晶体衍射峰 (PDF: 11-0694), 说明此时锑掺杂量已经高于掺杂上限, 过量的锑以黄锑矿形式析出。因此, 本工作中锑的掺杂上限为 25%, 当掺杂量大于 25% 时, 样品出现杂质峰, 该掺杂限同文献报道基本一致^[18]。

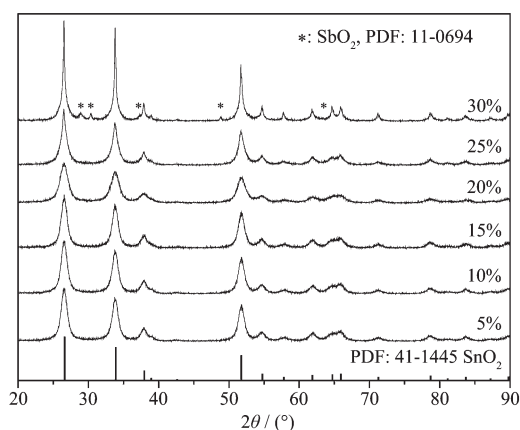


图 2 不同锑掺杂量 ATO 纳米颗粒的 XRD 衍射图

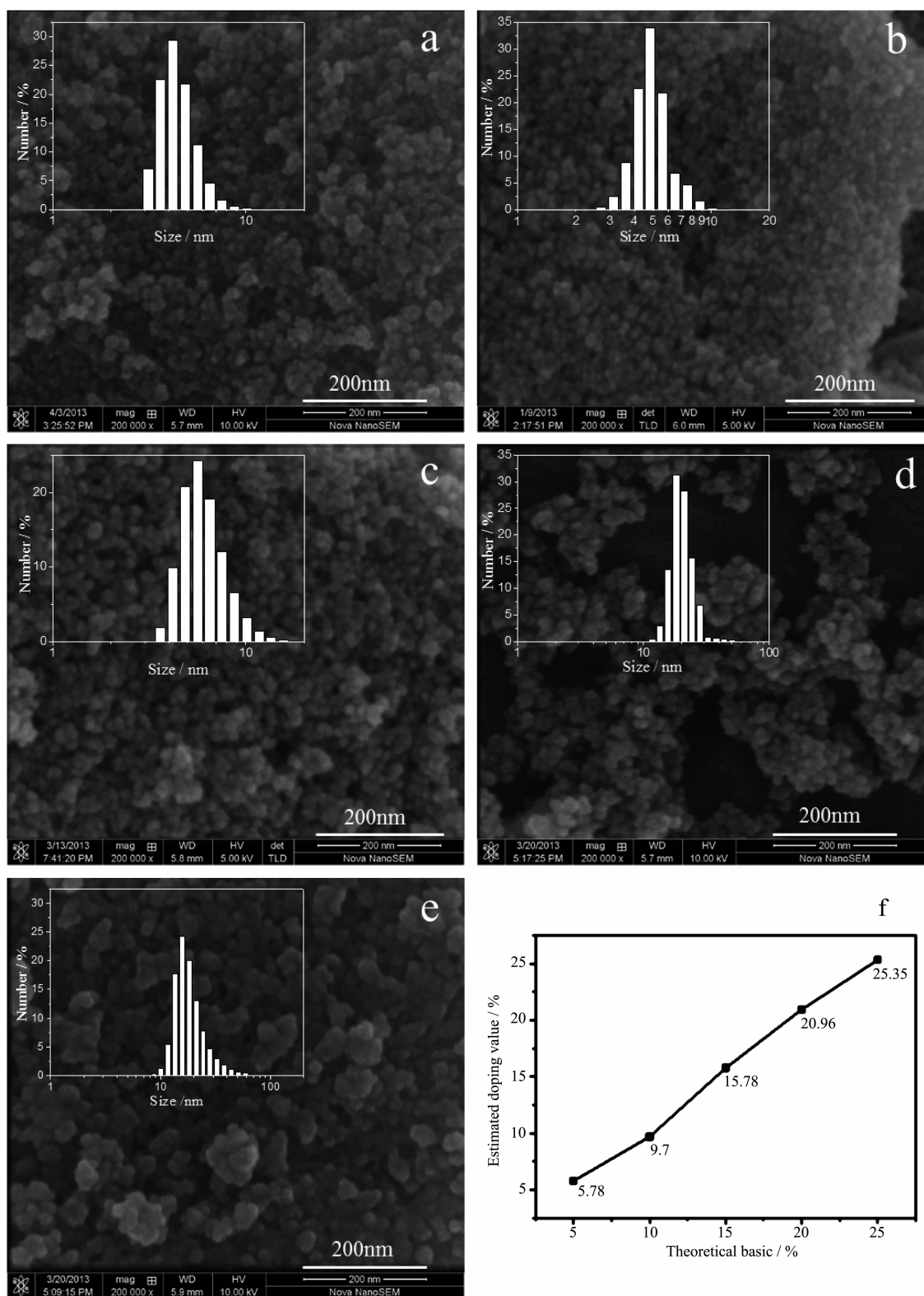
Fig.2 XRD patterns of antimony doped tin oxide with various antimony molar contents

图 3 为通过共沸溶剂干燥前驱体, 650 °C 煅烧条件下所制备的 ATO 纳米颗粒的 SEM 以及粒度分布图。如图所示, 颗粒具有良好的单分散性, 粒度分

布范围窄, 粒径分布集中。在低掺杂量时, ATO 纳米颗粒之间基本无团聚; 随着锑含量的增加, 粉体粒度分布区间变宽, 平均粒径增大, SEM 图呈现出颗粒间的黏连、板结、大块团聚现象。ATO-5 与 ATO-10 的颗粒粒径主要分布在 4~7 nm 范围内, 颗粒间基本无团聚、板结现象 (图 3a 和 3b); ATO-15 的颗粒粒径稍有增大, 主要分布在 4~10 nm 之间, 颗粒间出现黏连现象 (图 3c); 图 3d 显示 ATO-20 颗粒出现团聚现象, 检测粒径增大, 约 15~30 nm, 继续增大锑含量至 25 mol% 时, 颗粒团聚现象加重, 出现大颗粒团聚体, 粒度分布区间急剧增大 (图 3e)。ATO 纳米颗粒的粒径及分散性随锑掺杂量变化的原因应为: 在较低浓度锑掺杂量时, 锑作为掺杂原子取代晶格中锡的原子位置, 有效的降低了体系能量, 从而抑制粉体颗粒团聚; 当引入掺杂原子增多时, 导致缺陷浓度增大, 部分锑元素在基体晶格表面偏析, 导致晶格的边界张力增加, 使得单个晶粒的不稳定性增高, 从而出现团聚现象的增加, 颗粒粒径增大。EDS 分析结果表明, 所制备的不同掺杂量 ATO 粉体中锑含量与理论值吻合较好。

将 ATO 粉体压制成片后利用四探针测试其电阻率, 结果如图 4 所示。ATO 粉体的电阻率随着锑掺杂量的增加呈现先降低后增高的现象, ATO-10 达到最低电阻率, 为 $0.126 \Omega \cdot \text{cm}$, 随着锑含量的继续升高, 电阻率迅速增大; 这种变化关系是由于在煅烧过程中部分 Sb^{3+} 被氧化, 存在着 Sb^{3+} 与 Sb^{5+} 的竞争, 在锑掺杂浓度较低时, 随着锑含量的增加, Sb^{5+} 取代 Sb^{3+} 进入 SnO_2 晶格中 Sn 的格位, 增大了载流子浓度, 电阻率下降, 但随着掺杂量的增大, Sb^{3+} 转化为 Sb^{5+} 的概率降低, 导致整体 Sb^{3+} 比例升高; 此外, 由于掺杂量的增高, 使得晶格无序化加重, 晶格缺陷增高, 载流子在晶体内部以及晶界间迁移速率降低, 导致电阻率快速升高。在 ATO-10 中, Sb^{5+} 的占有率最大, 体系中载流子浓度最高, 晶格缺陷浓度较低, 晶格相对较为有序, 具有最为优良的电学性质。

将粉体分散于水中并旋转涂膜, 用紫外分光光度计测试其光学性质, 如图 5 所示, 涂膜的可见光透过率随锑含量的增加呈现先增强后降低的现象, ATO-10 涂膜具有最好的可见光透过率 (88.6%), 相对于 ATO-5 涂膜透过率 (86.5%) 增高 2%。在近红外波段, 透过率急剧下降, 且锑掺杂量为 10mol% 时下降趋势最为明显。在近红外波长 1 500 nm 处 ATO-10 涂膜的红外透过率仅为 18.6%, 远低于 ATO-5 涂



(a) ATO-5; (b) ATO-10; (c) ATO-15; (d) ATO-20; (e) ATO-25; (f) EDS

图 3 不同锑掺杂量 ATO 纳米粉体 SEM 图与 EDS 检测结果

Fig.3 Scanning Electronic Microscopy (SEM) images of ATO nano-particles with different antimony contents and the quantitative analysis by energy-dispersive X-ray spectrometry

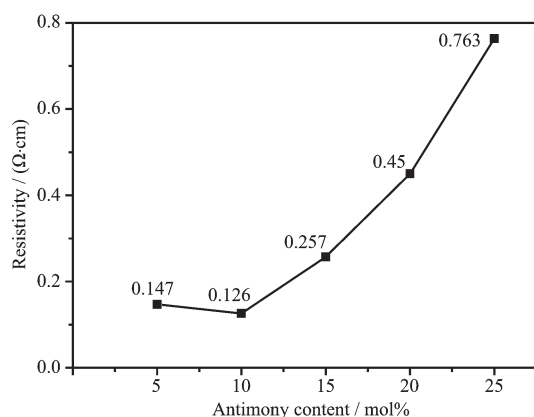


图 4 不同锑掺杂量 ATO 粉体电阻率

Fig.4 Resistivity of the ATO powders various with antimony ratio

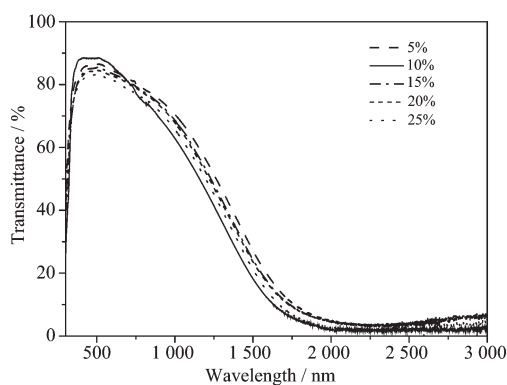


图 5 不同锑掺杂量 ATO 粉体紫外-可见-近红外光谱

Fig.5 UV-Vis-IR transmittance spectra of ATO with different antimony doping ratio

膜透过率(27.5%), 相对 ATO-25 涂膜透过率(21.7%)下降 3%; 在近红外波长 2000 nm 处 ATO-10 涂膜透过率仅为 1.9%, 相对于 ATO-5 涂膜透过率(5.1%)下降 3.2%, 相对 ATO-25 涂膜透过率 (2.5%) 降低

0.6%, 表明 ATO 粉体在锑含量为 10mol% 时, 在可见光区具有最优的透光性, 在近红外区有最好的屏蔽性能。这是由于在 ATO-10 中, 掺杂原子在基体晶格中主要以 Sb^{5+} 方式取代锡原子格位, 形成较为有序晶体结构, 能够有效改善 ATO 纳米颗粒光学特性, 当掺入量继续增大时, 由于其掺杂缺陷的增高, 晶格无序化的加重, 导致其光学性能的下降。

ATO 纳米粉体的隔热性能在如图 6 所示自制的隔热箱(采用热绝缘材料制备, 密封性能好)中进行, 并在玻璃表面和箱体内部设置两个测温点。由于 ATO-10 具有最为优良的光学性能, 涂膜均采用 ATO-10 与水性聚氨酯 APU-66 复合涂膜, 在玻璃基底上涂覆不同厚度的 ATO/APU 薄膜, 测试结果如图 7 所示。由图 7 曲线变化可知, 相对单纯 APU 树脂涂膜玻璃, ATO/APU 复合涂膜表面温度明显增高, 而箱内温度相对于单纯树脂涂膜玻璃则显著降低; 并且随着复合涂膜厚度的增大, 涂膜表面温度升高而箱体内部温度降低, 在涂膜厚度分别为 2.5, 4.5 和 7 μm 时, 达到平衡温度后, 对比单纯的 APU 涂层, 箱体内部的温度分别降低了 11.4、15.6 和

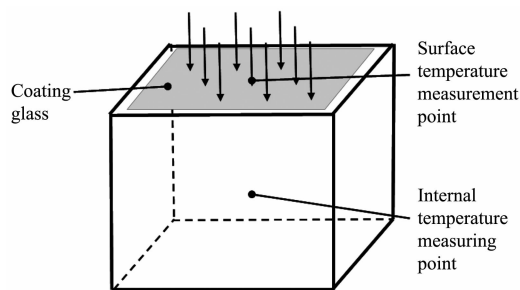
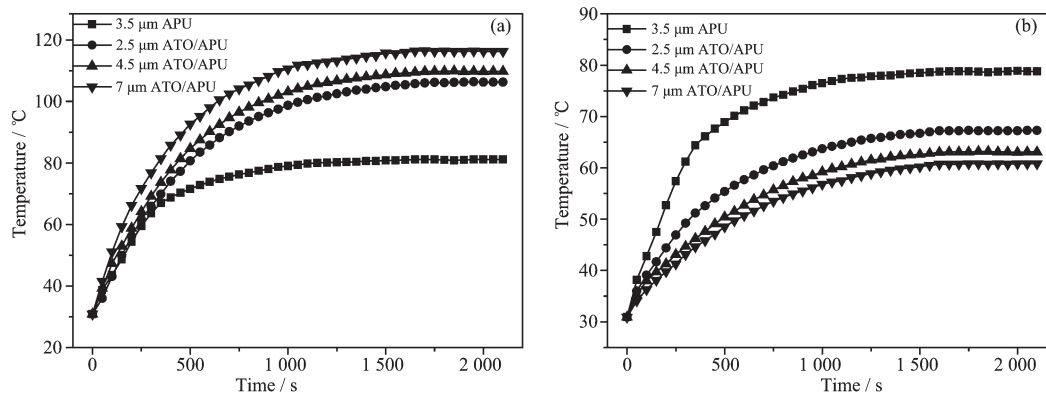


图 6 自制隔热测试箱示意图

Fig.6 Diagram illustrating of the experimental box for thermal insulation test



(a) Surface temperature of the coating glass; (b) Inner temperature of the thermal insulation box

图 7 复合涂膜隔热玻璃温度时间曲线

Fig.7 Temperature-time curves of thermal insulation coating glass

18.0 ℃, 而膜层温度则分别上升了 25.4、29.0 和 35.6 ℃; 表面温度升高而内部温度降低, 这表明在涂层中引入 ATO 粉体后, 复合涂层膜能够有效的降低热量的传递与扩散, 使得热量难以穿透复合涂层膜扩散到箱体内部, 起到室内降温的效果。

3 结 论

通过五水合四氯化锡与三氯化铋为原料, 氨水为沉淀剂, 经过共沉淀转变为溶胶, 共沸溶剂干燥前驱体, 650 ℃条件下空气中煅烧 1 h, 制备出粒径分布集中的纳米 ATO 粉体, 在铋掺杂量为 10mol% 时, 所得的掺铋氧化锡具有最为优良的电学性质 ($0.126 \Omega \cdot \text{cm}$) 与光学性质 (可见光波段透过率大于 88%, 红外波段透过率小于 2%), 通过自制隔热测试装置测试结果表明 ATO 纳米粉体颗粒能够有效的减小热量的传递与扩散, 具有良好的隔热效果。

参考文献:

- [1] Sladkevich S, Mikhaylov A A, Prikhodchenko P V, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, **49**:9110-9112
- [2] Jeon H J, Jeon M K, Kang M, et al. *Mater. Lett.*, **2005**, **59** (14/15):1801-1810
- [3] Zhang J R, Gao L. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, **87**(1):10-13
- [4] ZHU Bing-Jie(朱冰洁), ZHOU Feng(周峰), ZHANG Qing-Hong(张青红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**, **27**(2):226-230
- [5] ZHANG Jian-Rong(张建荣), GAO Lian(高濂). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2004**, **20**(7):801-804
- [6] Senguttuvan T D, Malhotra L K. *Thin Solid Films*, **1996**, **289** (1/2):22-28
- [7] Terrier C, Chatelon J P, Roger J A. *Thin Solid Films*, **1997**, **295**(1/2):95-100
- [8] Kim H, Pique A. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **84**(2):218-220
- [9] Haireche S, Boumeddiene A, Guitoum A, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2013**, **139**(2/3):871-876
- [10] Ray S C, Karanjai M K, Dasgupta D. *Thin Solid Films*, **1997**, **307**(1/2):221-227
- [11] Nguyen P, Ng H T, Kong J, et al. *Nano Lett.*, **2003**, **3**(7):925-928
- [12] Manoj P K, Joseph B, Vaidyan V K, et al. *Ceram. Int.*, **2007**, **33**(2):273-278
- [13] Kuo S H, Chen W C, Lai F I, et al. *J. Cryst. Growth*, **2006**, **287**(1):78-84
- [14] Kim Y S, Tai W P. *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, **253**(11):4911-4916
- [15] Kar A, Patra A. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(11):4375-4380
- [16] Yu S H, Ding L H, Xue C, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2012**, **358**(23):3137-3140
- [17] Tatar D, Düzgün B. *Pramana-J. Phys.*, **2012**, **79**(1):137-150
- [18] Koebel M M, Nadargi D Y, Cadena G J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, **4**(5):2464-2473