

文章编号: 1004-0609(2005)11-1738-06

具有大比例表面界面原子的纳米 SnO_2 的合成与表征^①

左洪波, 张明福, 韩杰才, 李长青, 汪桂根

(哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用络合沉淀法制备了纳米四方相 SnO_2 颗粒, 并对制备机理和颗粒结构和性质进行了实验研究。结果表明, 反应过程中由于加入和释放出的有机物在纳米颗粒形核时起到了空间位阻的作用, 避免了颗粒的迅速长大和团聚, 而且在纳米 SnO_2 形核时造成了缺氧环境, 导致沉淀产物配位数不足, 表面界面原子在颗粒原子总数中比例较高。XRD 和 TEM 结果显示, 纳米 SnO_2 颗粒分布均匀。拉曼散射研究结果表明, 10 nm 的颗粒只有表面界面原子的贡献, 未发现体相原子的贡献。

关键词: 纳米材料; SnO_2 ; 表面界面效应

中图分类号: TQ 134.3; O 484

文献标识码: A

Synthesis and characterization of nanometer SnO_2 with high ratio surface-interface atoms

ZUO Hong-bo, ZHANG Ming-fu, HAN Jie-cai, LI Chang-qing, WANG Gui-gen

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Preparing mechanism and structural properties of nanometer tetragonal SnO_2 by chelating-precipitation method were reported. The organics have a space disturbing effect during nanosized particle nucleation. This effect can prevent particles from enlarging and aggregation and make an absent oxygen circumstance during nanosized SnO_2 nucleation. Consequently, the coordination number in precipitate is less and the surface-interface atoms are more than those in normal precipitated processing. The XRD and TEM characterization results indicate that the particle distribution of nanosized SnO_2 is uniform. The Raman measuring results suggest that phonons contribution of surface-interface atoms can be found in 10 nm particles only.

Key words: nanometer material; tin oxide; surface-interface effect

纳米材料所具有的“界面效应”、“量子尺寸效应”和“宏观量子隧道效应”使其在结构、光电、磁学和化学性质等方面表现出特异性能^[1-5]。二氧化锡是一种宽带隙 N 型半导体($E_g \approx 3.50 \text{ eV}$), 折射率约为 2.0。经掺杂的纳米二氧化锡具有特异的光电特性和气敏特性, 在许多领域有广泛的应用^[6-9]。纳米材料高比例的表面界面原子使其具有更多的反应活性中心和更复杂、丰富的物理化学性质。

制备纳米二氧化锡的方法有溶胶凝胶法、水热

法、机械化学法、沉淀法、微乳液法和超分子模板法等^[10-15]。沉淀法由于工艺简单, 作为制备纳米材料的有效方法, 在研究和生产中被广泛采用。由于沉淀法引入和产生了大量电解质, 这必将造成目标粉体的软团聚。为了克服这个缺点, 获得分散性好、粒度分布均匀、活性高的纳米颗粒, 作者采用合适的络合剂, 使锡离子先与络合剂形成络合物, 再加入沉淀剂, 使溶液体系中存在两种反应趋势的竞争, 制备大比例表面界面原子的纳米二氧化锡。

① 收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 左洪波(1965-), 男, 副教授, 博士研究生

通讯作者: 张明福, 副研究员; 传真: 0451-86402392; E-mail: mfzhang1@hit.ed.cn

1 实验

称取一定量的水合四氯化锡, 加入烧杯, 以少量冰醋酸稳定。量取适量的浓度为 50% 的无水乙醇, 缓慢加入上述溶液中。按合适比例加入乙酰丙酮, 持续搅拌 1 h。待上述混合物形成稳定透明溶液时, 向其中缓慢加入用去离子水稀释的氨水溶液, 直至溶液的 pH 值为 10。将上述溶液持续搅拌 10 min, 发现溶液在 3~5 min 内完成从完全澄清、半透明、稍有浑浊、不透明到迅速沉淀的过程。持续搅拌上述混合物 1 d, 以防止沉淀在老化过程中发生纳米颗粒的团聚。洗涤沉淀物直至无氯离子存在。最后以丙酮洗涤沉淀物两遍, 以实现纳米颗粒之间的分散。材料制备过程示于图 1。

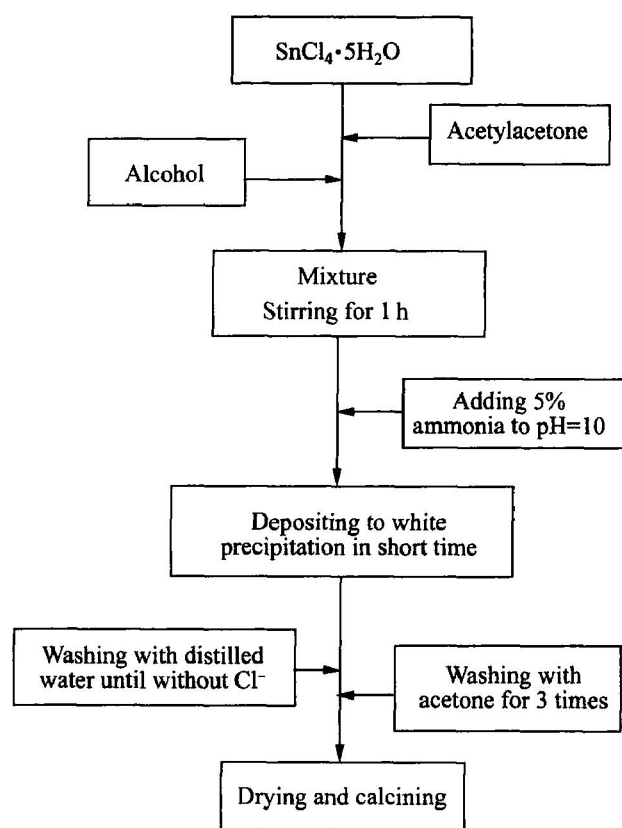


图 1 纳米 SiO_2 的制备流程图

Fig. 1 Flow chart of preparation of nano SiO_2 particles

将所得沉淀在多个温度下分别煅烧为 2 h。采用 X 射线衍射仪表征沉淀物及煅烧样品的物相结构, 利用谢乐公式计算不同煅烧温度得到颗粒的晶粒尺寸。利用透射电镜观察不同煅烧温度下颗粒的形貌。在 Labran-HR 型拉曼光谱仪上测试不同尺寸二氧化锡纳米颗粒的室温拉曼光谱, 以 514.5 nm

氩离子激光器为激发源, 激光能量为 250 mW。

2 结果与讨论

在沉淀反应过程中, 看似简单的四氯化锡水解和脱水过程, 却包含了均匀成核与非均匀成核的竞争, 以及锡离子与氢氧根反应生成氢氧化锡还是再在一定条件下进一步分解为二氧化锡的竞争。在工艺的设计中, 乙醇被作为形成空间位阻的物质加入, 它的作用是当沉淀物形成后防止沉淀物颗粒之间相互接近并团聚。而乙酰丙酮在这里则起着更重要的作用, 一般地, 当氨水或其它碱性溶液加入到含锡盐的水溶液中时, 因为锡离子均匀分布在溶液各处, 当一滴碱性溶液进入溶液中时, 不可避免地将使碱性溶液附近溶液的 pH 值过高, 并迅速产生沉淀, 由于所加氨水和反应产生的氯化铵都是较好的电解质, 电解质将会使沉淀迅速团聚。如果碱性溶液滴加过快, 这种团聚体将很难使用搅拌方式打散, 并将迅速沉淀于容器底部, 造成颗粒的分散性极差; 如果碱性溶液滴加速度较慢, 团聚体较少, 经过长时间的搅拌可以得到分散, 但由于溶液中时刻存在较小的沉淀颗粒, 势必造成沉淀物结晶方式的不均匀, 即非均匀成核。非均匀成核的结果是, 沉淀物粉体的粒径分布不均匀, 并影响粉体的使用效能。

本工艺的原理为: 锡离子首先和乙酰丙酮形成络合物, 由于这种络合物很稳定, 当氨水开始加入到含有络合物的溶液中时, 游离的四价锡离子很少, 不能达到锡离子开始沉淀的条件; 当氨水加入到一定量时, 竞争反应开始向形成沉淀的方向进行, 同时由于乙醇和络合物分离出的乙酰丙酮的存在, 沉淀颗粒之间不能迅速团聚, 保持了很好的分散性。当沉淀体系的酸碱度调节至一恰当值时, 溶液显示为澄清, 随后该溶液迅速沉淀, 这足以证明该溶液为一个准稳定体系, 可以认为此时氢氧根从络离子中夺取锡离子的反应已经开始, 因为此时溶液的酸碱度已经能够满足沉淀物开始沉淀的分析化学条件。沉淀反应一旦开始, 形成的结晶核会成为其它沉淀开始析出的引发剂。锡离子与乙酰丙酮络合物较大的稳定常数保证了此时的形核不是“雪崩”过程, 也保证了纳米颗粒的小尺寸和很窄的分布。沉淀反应自发进行的过程示于图 2。如图 2 所示, 沉淀反应在短时间内迅速完成。

沉淀产物和各温度下煅烧样品的 X 射线衍射

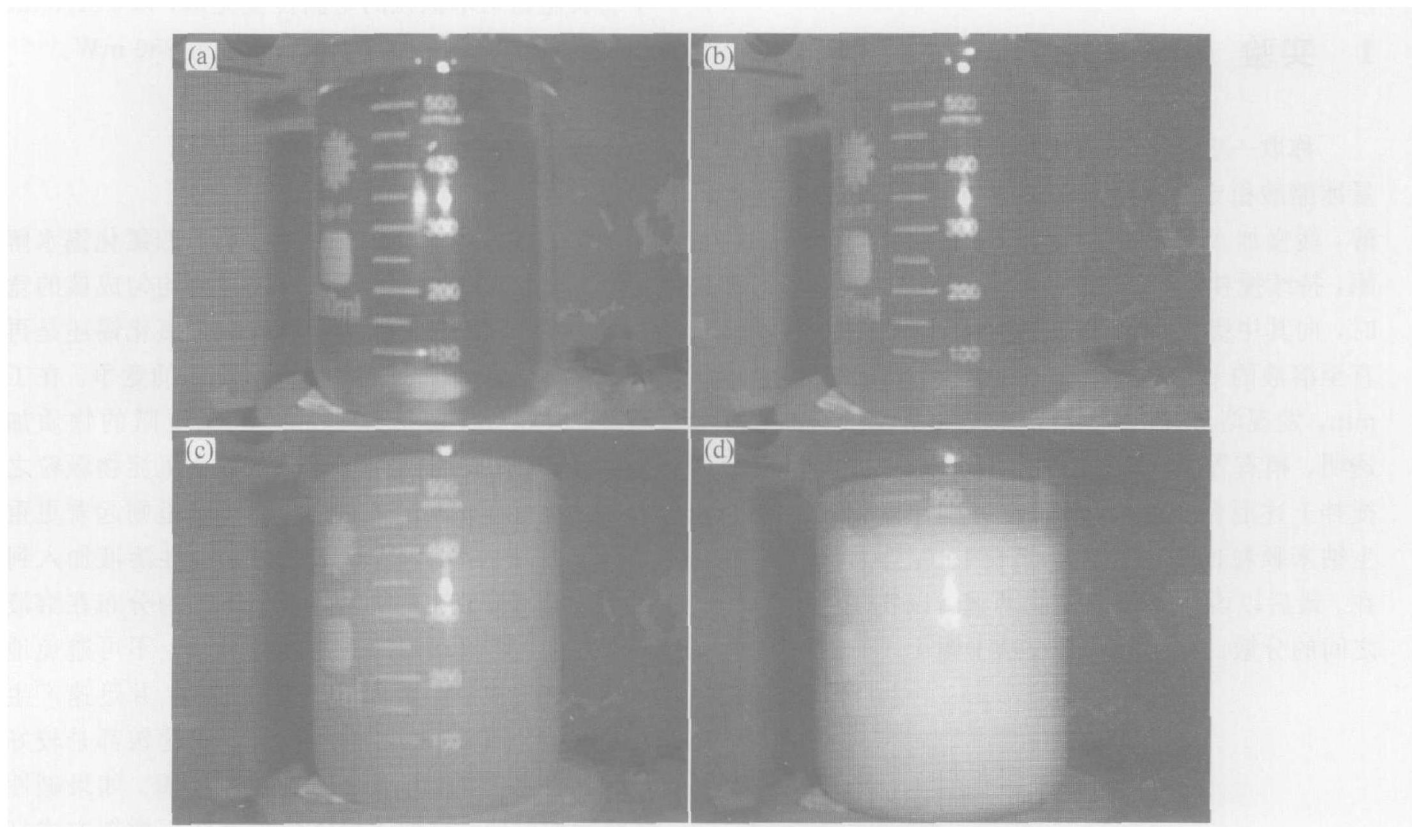


图 2 络合沉淀法制备纳米 SiO_2 颗粒的实验观察

Fig. 2 Experimental observation of chelating-precipitation process of nano SiO_2 particles

(a) -0 min; (b) -2 min; (c) -8 min; (d) -10 min

谱示于图 3。将图 3 中各衍射峰与标准卡片比较,发现实验数据与卡片 77-0452 吻合较好,表明产物为四方相 SiO_2 。从沉淀产物的 X 衍射谱中可以看出, 26.5° 附近的 (110) 峰宽化严重,其它各峰也有不同程度的宽化。另外, 37.8° 和 38.8° 处的 (200) 和 (111) 峰都没有充分显露出来, 50° 之后的各峰也存在相似的情形。这说明,采用络合沉淀法得到的纳米颗粒中,表面原子占有相当大的比例,经 235°C 煅烧后的样品的各晶面衍射峰强度比沉淀产物各晶面的衍射峰强度有所增强,但没有新的衍射峰出现,这说明 235°C 的温度条件不足以驱动原子重排形成规整的结构。从 325°C 煅烧样品的衍射谱中发现,急剧宽化的各衍射峰开始显示出比较规整的四方相特征,尽管还存在一定程度的宽化,但晶格严重宽化导致的各晶面在某衍射角附近没有特征值的现象有所改善。 400°C 和 500°C 煅烧样品的衍射峰数据显示,晶粒的结晶情况随着温度的升高不断改善。沉淀产物和 235°C 下煅烧样品没有确定的衍射数据,不能由谢乐公式估算二氧化锡的晶粒尺寸;而 325°C 、 400°C 和 500°C 煅烧样品的晶粒大小经测算为 25 nm 、 32 nm 和 47 nm 。此数据与其他测试方法得到结果的比较列于表 1 中。

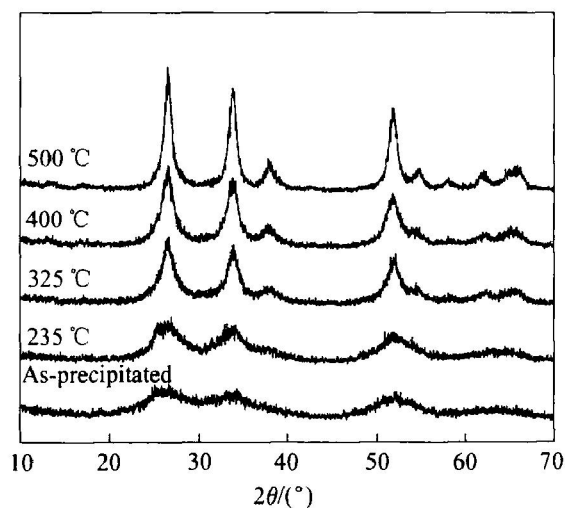


图 3 沉淀产物和各温度下煅烧样品的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of precipitates and samples calcined at different temperatures

图 4 所示为不同处理条件下纳米颗粒的透射电镜照片。结果表明,各种条件下纳米颗粒的分散性较好,颗粒分布非常均匀,没有尺寸异常的纳米颗粒出现。随着温度的升高,纳米颗粒的尺寸逐渐增大。经平均计算得到的各条件下纳米颗粒的尺寸数据也示于表 1 中。

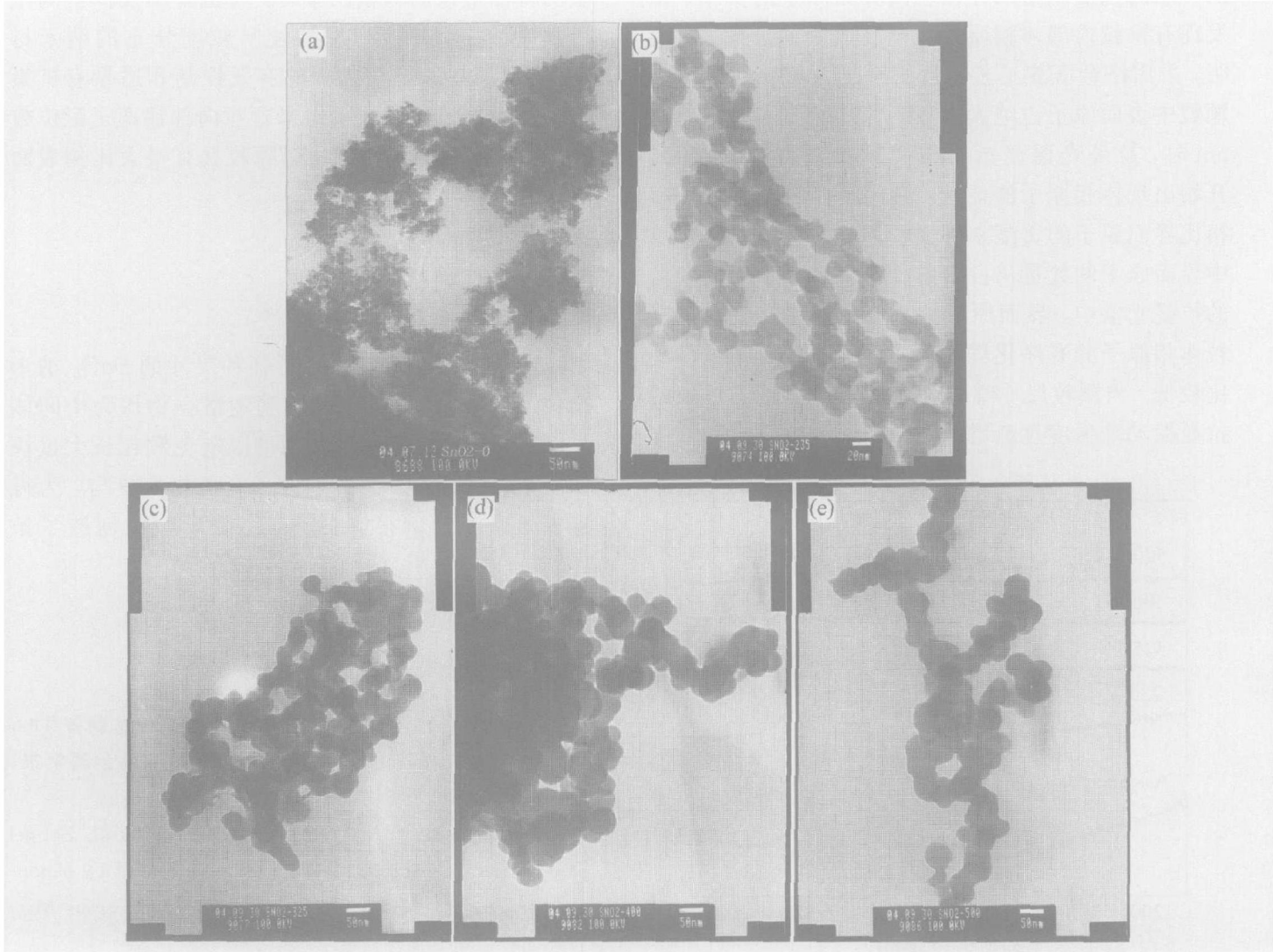


图 4 不同处理条件下 SiO₂ 纳米颗粒的 TEM 像

Fig. TEM images of SiO₂ nano-particles

(a) —As-precipitated; (b) —Calcined at 235 °C; (c) —Calcined at 325 °C;
(d) —Calcined at 400 °C; (e) —Calcined at 500 °C

表 1 纳米二氧化锡的尺寸

Table 1 Particle size of SnO₂ prepared by chelating-precipitation method

Specimen	Particle size (by XRD) / nm	Particle size (by TEM) / nm
As precipitated	—	10
235 °C treated	—	24
325 °C treated	25	37
400 °C treated	32	40
500 °C treated	47	52

由于纳米材料中存在颗粒内部原子和表面界面原子，二者存在有序化程度高低的差别，两种原子对应的相同化学键的振动模式的强度和位置也会存在差别。通过研究不同尺寸纳米材料的拉曼光谱，

可以表征出纳米材料颗粒的有序化程度。另外，当纳米材料的颗粒尺寸小于某一临界尺寸时，颗粒内部原子数与表面原子数相当，界面原子之间化学键的振动方式将对拉曼光谱产生新的贡献，出现新的振动模式。张立德等^[16]研究了纳米二氧化锡的拉曼光谱随颗粒尺寸的变化。研究表明，当二氧化锡的颗粒尺寸小于 8 nm 时，界面原子会对拉曼散射产生新的贡献，除在 625 cm⁻¹附近出现颗粒内部体相的振动模式外，还在 580 cm⁻¹附近存在界面贡献的模式。未经煅烧的样品的颗粒尺寸为 5 nm，界面贡献的模式强度更大一些。当颗粒尺寸为 25 nm 时，虽然颗粒内部体相原子的振动模式强度不高，但界面贡献的模式消失。

本研究中制备的不同尺寸的纳米颗粒的拉曼光谱示于图 5。图 5 中的结果显示，尺寸变化可以明

显影响拉曼光谱中振动模式及强度。尺寸为 10 nm 的样品的拉曼光谱只存在表面界面原子的贡献, 未发现有颗粒内部体相原子对拉曼散射的贡献。这表明, 采用络合沉淀工艺制备的尺寸为 10 nm 的纳米颗粒中表面原子占绝大多数。当颗粒尺寸增大到 24 nm 时, 拉曼光谱显示出与文献报道类似的结果, 开始出现体相原子的贡献, 但此时体相原子的贡献相比界面原子的贡献来讲还较弱, 这说明整个颗粒中界面原子的数量仍占多数。尺寸为 37 nm 的颗粒的拉曼光谱中, 界面原子的贡献基本消失, 由于颗粒体相原子的有序化程度不高, 所以其震动强度还比较低。当颗粒尺寸继续增大时, 体相原子贡献的拉曼振动峰强度逐渐增强。

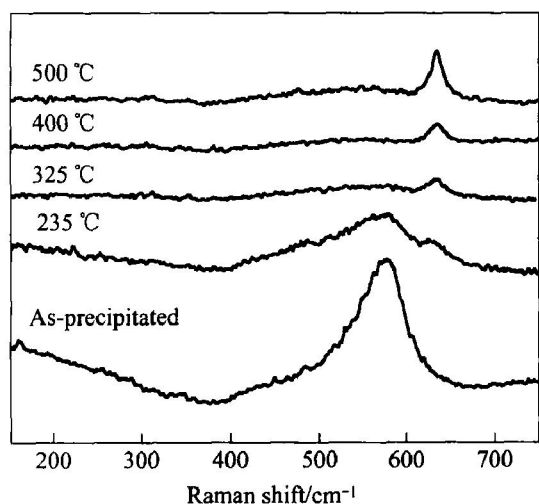


图 5 不同处理条件下制得的 SiO₂ 纳米颗粒的拉曼光谱

Fig. 5 Roman spectra of SiO₂ nanoparticles after different treatments

对颗粒尺寸为 3 ~ 90 nm 二氧化锡的拉曼光谱的研究^[17]表明, 小尺寸 SiO₂ 颗粒的拉曼光谱中也存在界面贡献和内部贡献共存的现象。这说明不同方法制备的纳米颗粒的表面界面原子的化学环境不同, 所造成的表面界面原子的状态也不同。本研究中沉淀产物的拉曼散射谱中未出现体相声子振动在 625 cm⁻¹ 的表现, 可能是由于实验引入了大量的有机介质, 造成二氧化锡颗粒形核一开始就进入缺氧状态, 这种情况一直保持到长大成纳米级颗粒, 在颗粒中二氧化锡的配位数未达到饱和; 当提高温度和在有氧条件下煅烧时, 配位数提高, 颗粒内部的有序化程度增加, 表面界面原子的贡献减弱, 体相原子的贡献增加, 直至表面界面原子的贡献消失。

综上, 络合沉淀法可以有效避免在沉淀开始时结晶形核成为纳米颗粒的过程中由于溶液电解质体

系的特征带来的颗粒团聚, 使有机集团发挥空间位阻效应, 得到非常理想的较窄粒度分布的纳米材料; 与此同时, 形核过程的有效控制和适量有机集团的缓慢释放也造成了纳米颗粒内部锡离子配位数的缺失, 这是纳米二氧化锡颗粒具有很大比例表面界面原子的主要原因。

3 结论

采用络合沉淀法制备了各种尺寸的 SnO₂ 纳米颗粒。结构表征实验表明, 利用络合物作为中间体与沉淀剂发生反应, 一方面可以避免颗粒长大过快和团聚; 另一方面也由于大量有机物的参与, 为得到界面原子比例很高的 SnO₂ 纳米颗粒创造了条件。

REFERENCES

- [1] 钱东, 闫早学, 石毛, 等. 溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 纳米颗粒及其光催化性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(5): 817 ~ 822.
QIAN Dong, YAN Za-xue, SHI Mao, et al. Sol-gel preparation and photocatalytic activities of TiO₂ nanoparticles[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(5): 817 ~ 822.
- [2] Zhang M F, Liu J M, Liu Z G. Microstructural characterization of nanosized YMnO₃ powders: the size effect[J]. Applied Physics A, 2004, 79 (7): 1753 ~ 1756.
- [3] Eli H I, Ji W, Yuwono A H, et al. Ultrafast optical nonlinearity in poly(methylmethacrylate)-TiO₂ nanocomposites[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82 (16): 2691 ~ 2693.
- [4] Kim W C, Park S I, Kim S J, et al. Magnetic and structural properties of ultrafine Ni₂ZnCu ferrite grown by a sol-gel method[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 87(9): 6241 ~ 6243.
- [5] 张青红, 高濂, 郭景坤. 二氧化钛纳米晶的光催化活性研究[J]. 无机材料学报, 2000, 15(3): 556 ~ 560.
ZHANG Qing-hong, GAO Lian, GUO Jing-kun. Photocatalytic activity of nanosized TiO₂[J]. Journal of Inorganic Materials, 2000, 15(3): 556 ~ 560.
- [6] Bhagwat M, Shah P, Ramaswamy V. Synthesis of nanocrystalline SnO₂ powder by amorphous citrate route[J]. Materials Letters, 2003, 57: 1604 ~ 1611.
- [7] Philip J, Theodoropoulou N, Berera G, et al. High-

- temperature ferromagnetism in manganese-doped indium-tin oxide films[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85: 777 - 77.
- [8] Nozaki C, Tabata K, Suzuki E. Synthesis and characterization of homogeneous germanium-substituted tin oxide by using sol-gel method[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, 154: 579 - 583.
- [9] ZHANG Jian-rong, GAO Lian. Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2004, 7: 91 - 93.
- [10] Feng Y S, Zhou S M, Li Y, et al. Synthesis and characterization of tin oxide nanoparticles dispersed in monolithic mesoporous silica[J]. *Solid State Science*, 2003, 5(5): 729 - 733.
- [11] 张元广, 陈友存, 陈乾旺. 精细结构 SnO₂ 纳米球的制备与表征[J]. *无机材料学报*, 2003, 18(1): 243 - 245.
- ZHANG Yuan-guang, CHEN You-cun, CHEN Qian-wang. Preparation and characterization of SnO₂ nanospheres with fine structures[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, 18(1): 243 - 245.
- [12] Song K C, Kim J H. Synthesis of high surface area tin oxide powders via water in oil microemulsions[J]. *Powder Technology*, 2000, 107(3): 268 - 272.
- [13] 杨林宏, 张建成, 沈悦. 分散剂对纳米相二氧化锡制备的影响[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2002, 8(3): 209 - 212.
- YANG Lin-hong, ZHANG Jian-cheng, SHEN Yue. Effects of disperant on preparation of nano-phase tin dioxide[J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science)*, 2002, 8(3): 209 - 212.
- [14] Yang H, Hu Y, Tang A, et al. Synthesis of tin oxide nanoparticles by mechanochemical reaction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 363 (1 - 2): 271 - 274.
- [15] Belin S, Santos L R B, Briois V, et al. Preparation of ceramic membranes from surface modified tin oxide nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2003, 216 (1 - 3): 195 - 206.
- [16] Xie C Y, Zhang L D, Mo C M. Characterization of Raman spectra in nano-SnO₂ solids[J]. *Physica Status Solid A*, 1994, 141(1): k59 - k61.
- [17] Zuo J, Xu C, Liu X, et al. Study of the Raman spectrum of nanometer SnO₂ [J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 75(3): 1835 - 1836.

(编辑 杨兵)