

文章编号 1000-5013(2000)03-0268-03

SnO₂ 纳米晶粉的溶胶-水热合成

林 碧 洲

(华侨大学化工学院, 泉州 362011)

摘要 以 SnCl₄ · 5H₂O 原料, 用溶胶-水热晶化复合法制备粒度较均匀, 平均晶粒尺寸为 2.5~4.0 nm 的 SnO₂ 纳米晶粉. 运用 X 射线衍射(XRD)、差热分析(DTA)和红外吸收光谱(IR)等分析手段对纳米晶粉进行表征. 结果表明, 溶胶-水热晶化复合法可以克服单纯水热法产率低的缺点.

关键词 二氧化锡, 纳米晶粉, 溶胶-水热合成

中图分类号 O 611.4

文献标识码 A

SnO₂ 属 n 型半导体氧化物, 广泛应用于各种有害、有毒及可燃易爆气体报警的气体传感器上. SnO₂ 纳米晶粉具有较大的比表面积和较高的表面吸附特性, 由此制成的气敏元件比一般材料制成元件具有高得多的灵敏度^[1]. 目前, 制备 SnO₂ 纳米晶的主要方法有溶胶-凝胶法、化学沉淀法、激光分解法和水热法等. 水热法制备的纳米晶粉粒度分布窄、晶态完整, 无需再经高温焙烧晶化, 克服了焙烧过程中难以避免的硬团聚现象^[2]. 但单纯水热法的产率不高^[3]. 本研究利用溶胶-水热晶化复合法制备 SnO₂ 纳米晶粉并进行表征. 研究结果表明, 采用该复合方法可以克服单纯水热法产率不高的缺点.

1 实验

1.1 样品的制备

以分析纯四氯化锡(SnCl₄ · 5H₂O)为原料, 用二次蒸馏水配制成 1.0 mol · L⁻¹ 的水溶液. 在一定温度下, 按一定 K/Sn 摩尔比, 边搅拌边滴加 KOH 溶液及溶胶制成助剂. 经老化后, 形成 pH 值为 0.1 的溶胶. 按填充度 60% 取上述溶胶, 注入具有四氟乙烯衬里的不锈钢水热反应釜中. 在 125, 150, 175 下分别进行水热恒温晶化 5 h. 待反应釜冷却至室温, 倒出反应产物, 加入缓冲液, 静置沉降 24 h, 移去上层清液, 过滤. 最后, 用 95% 乙醇洗涤 2 次, 于室温干燥.

1.2 样品的表征

用 D/max-III 型多晶 X 衍射仪(Co, K α 辐射 $\lambda = 0.179$ nm, Fe 滤波, 日本 Rigak 公司), 测定样品的 XRD 谱. 用 FTIR-2000 型红外分光光度计(美国 P-E 公司), 测定样品的 IR 吸收谱. 用 DTA-1700 型热分析仪(美国 P-E 公司), 测定样品的 DTA 曲线.

收稿日期 1999-10-25

作者简介 林碧洲(1967-), 男, 助理研究员

2 结果与讨论

2.1 样品的 DTA 曲线和 IR 谱分析

水热产物的 DTA 曲线如图 1 所示, IR 谱如图 2 所示. 由图 1 可知, 室温至 120 范围内有一较大的吸热峰, 表示 SnO_2 纳米晶粉表面吸附水的脱附. 在 330 附近有一宽而小的吸

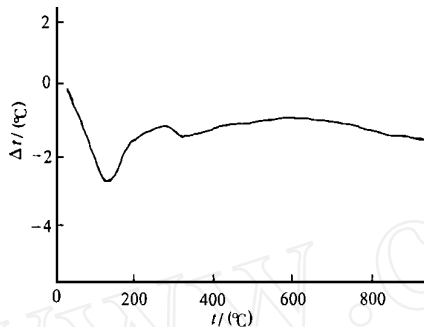


图 1 SnO_2 纳米晶粉的 DTA 曲线

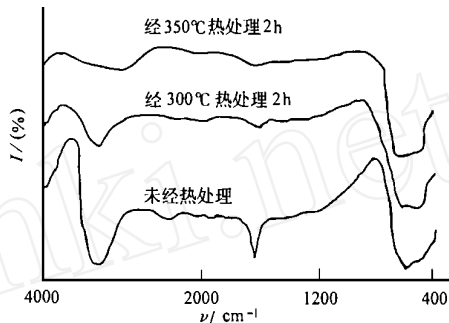


图 2 SnO_2 纳米晶粉的 IR 谱

热峰, 表示纳米晶粉表面 OH 基的脱附. 室温至 950 范围内没有观察到晶化对应的放热峰, 表明产物 SnO_2 具有完整的晶态. 图 2 中波数 1650 cm^{-1} 左右处的吸收峰可归属于物理吸附水 O-H 键的变形振动吸收峰, 3400 cm^{-1} 处的宽带吸收峰为 OH 基的伸缩振动所致. 位于 $500\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 的峰带归属于 Sn-O 键的振动吸收. 如图 2 所示, 产物经 350 热处理 2h, 3400 cm^{-1} 处 OH 基吸收峰仍有一定的强度, 说明纳米晶粉表面结合的 OH 基尚未完全脱附. 这与 DTA 曲线上 330 附近有一宽而小的吸收峰相一致.

2.2 样品的 XRD 谱分析

不同水热晶化温度、不同 K/Sn 比制得产物的 XRD 谱表明, 所制备的产物均属四方晶系金红石结构的 SnO_2 . 图 3 为水热产物的 XRD 谱, 只有 (110), (101) 及 (211) 峰较明显, 其它峰较弱. 较宽的衍射峰, 表明产物的粒度较小. 由 Scherrer 公式^[4], $D = 0.89\lambda/\beta\cos\theta$, 计算得 SnO_2 纳米晶粉的平均尺寸, 如表 1 所示. 式中, λ 为 X 射线的波长 (Co 靶, $\lambda = 0.179\text{ nm}$), θ 为衍射角, β 为衍射峰半峰宽度. 在相同酸度的条件下 ($\text{pH} = 0.1$), 平均粒度 δ 随着水热晶化温度 t 的升高而逐渐增大, 随着 K/Sn 比值的升高也逐渐增大 (表

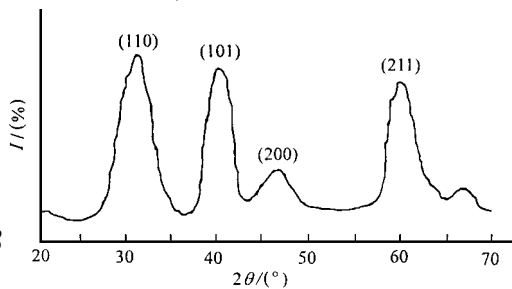


图 3 SnO_2 纳米晶粉的 XRD 谱

1). 在形成溶胶过程中, SnCl_4 首先发生水解或与 KOH 发生反应, 再经缩合形成 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 溶胶. 水热晶化时, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 发生脱水缩合、晶化, 形成 SnO_2 微晶. 反应温度升高促使 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 脱水缩合, 使尚未水解的 SnCl_4 进一步发生水解、脱水缩合. 因此, 产率 η 随水热晶化温度升高而升高. 另一方面, 温度升高也增强产物的重结晶作用, SnO_2 纳米晶继续长大, 相应的 XRD 谱峰增强. 这与文献 [3] 单纯水热法制备的结果一致. K/Sn 比值增大, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 缩合形成溶胶增多, 经脱水缩合、晶化, 生成 SnO_2 纳米晶粉的量随之增多, 产率也升高. 晶粒平均尺寸随着 K/Sn 比值升高而增大可作如下解释, 在到达水热晶化温度之前, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 间已有发生

表 1 SnO_2 纳米晶粉的平均粒度及产率

K/Sn	t/()	δ/nm	$\eta/(\%)$	K/Sn	t/()	δ/nm	$\eta/(\%)$
0 1	125	2 5	30	3 8	125	3 1	65
0 1	150	2 9	45	3 8	150	3 2	76
0 1	175	3 1	48	3 8	175	3 5	80
1 8	125	2 5	45	1 2	125	3 3	78
1 8	150	3 0	55	1 2	150	3 4	80
1 8	175	3 2	63	1 2	175	3 8	85
1 4	125	2 9	52	5 8	125	3 3	75
1 4	150	3 1	60	5 8	150	3 6	87
1 4	175	3 3	72	5 8	175	4 0	90

脱水缩合, 因而体系中 SnO_2 晶核数量将随着 K/Sn 比值升高而相对减少, 而残留在溶胶液中的 Sn^{4+} 离子, 也有利于 SnO_2 纳米晶的生长.

3 结束语

以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 原料, 用溶胶-水热晶化复合法制得粒度较均匀, 平均晶粒尺寸为 2.5~4.0 nm 的 SnO_2 纳米晶粉. 研究结果表明, 产物的平均粒度随原料液中溶胶比例的增大, 水热晶化温度的升高而增大; 产率随溶胶比例或水热晶化温度的变化亦有相似规律. 适当提高原料液中溶液胶比例和水热晶化温度有利于产率的提高. 利用溶胶-水热晶化复合法可以克服单纯水热法产率低的缺点, 获得平均晶粒尺寸较小的 SnO_2 纳米晶粉.

参 考 文 献

1 李 泉, 曾广赋, 席时权. 二氧化锡气敏材料的研究进展[J]. 应用化学, 1994, 11(6): 1~ 6
2 Somiya S. Advanced ceramics III[M]. London & New York: Elsevier Applied Science, 1990. 207~ 243
3 程虎民, 马季铭, 齐利民. 纳米 SnO_2 的水热合成[J]. 高等学校化学学报, 1995, 17(6): 833~ 837
4 Callity B D. Elements of X-ray diffraction[M]. 2nd ed. California: Addison-Wesley Publishing Company, 1978. 284~ 287

Sol-Hydrothermal Synthesis of SnO_2 Nano-Crystalline Powder
L in Bizhou

(College of Chem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract Taking $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as raw material, unifom sized SnO_2 nano-crystalline powder with average grain size of 2.5~4.0 nm were prepared by sol-hydrothermal combined method. The nano-crystalline powder were characterized by applying such means as X-ray diffraction, differential thermal analysis and infrared absorption spectrum. As indicated by results, the application of sol-hydrothermal combined method will overcome poor yield as the weakness of single hydrothermal method.

Keywords tin dioxide, nano-crystalline powder, sol-hydrothermal synthesis