

文章编号: 1000-324X(2003)01-0243-03

精细结构 SnO_2 纳米球的制备与表征

张元广¹, 陈友存¹, 陈乾旺²

(1. 安庆师范学院化学系, 安庆 246011; 2. 中国科技大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘 要: 以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料, 用溶剂热技术在油酸体系中成功地合成了具有精细结构的 SnO_2 纳米球. X 射线衍射 (XRD) 和选区电子衍射 (SAED) 结果表明, 制备出的 SnO_2 微晶具有良好的结晶性; 透射电镜 (TEM) 结果表明, 得到的产物中含有尺寸约为 50~80nm 的 SnO_2 纳米球, 放大的 TEM 照片进一步揭示了此纳米球含有粒度为 2~6nm 超细粒子的精细结构. 这种结构趋向于高的比表面积, 适合于气敏探测器方面的应用.

关 键 词: 油酸; 制备; 纳米晶; 二氧化锡

中图分类号: O 648, TB 383 **文献标识码:** A

1 引言

纳米 SnO_2 光电材料的研究在国内外日益受到广泛的重视. 这种材料可应用于液晶显示、太阳能电池、透明导电电极等领域^[1~3]. 近年来, 它作为气体传感器方面的潜在应用越来越受到关注^[4]. 用于制备这类材料的常用方法有化学气相沉积^[5,6]、热解喷射^[7~9]、真空蒸发^[10]、辉光放电^[11]和射频溅射^[12]等. 除此之外, 溶胶-凝胶法以及水热法制备这类材料已有相关报道^[13,14]. 然而以上制备纳米 SnO_2 材料的方法容易导致纳米颗粒无规则团聚, 造成这类材料对气体吸附力下降、敏感度降低^[15,16]. 因此, 如何制备出具有特殊高比表面积的纳米 SnO_2 颗粒, 是一项值得研究的课题. 本文报道了在油酸体系中, 用溶剂热技术合成具有精细结构的 SnO_2 纳米球.

2 实验部分

2.1 纳米 SnO_2 微晶的制备

将适量的分析纯 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加到容积为 100mL 聚四氟乙烯容器中, 用无水乙醇溶解, 然后加入一定量的油酸混合. 将此聚四氟乙烯容器装进不锈钢容器内, 密封. 在温度为 150°C 时进行热处理 12h 后, 自然冷却到室温. 将反应混合物离心、抽滤. 所得的灰色沉淀依次用蒸馏水、无水乙醇洗涤三次, 得到细小的灰色粉末, 将其放置在真空干燥箱中 80°C 下干燥 2h, 即得到产物纳米 SnO_2 微晶.

2.2 表征和测试

用日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$, 0.15418nm) 分析产物的物相; 用日本 H-800 透射电子显微镜观测产物的形貌和粒径, 并对产物进行电子衍射分析.

收稿日期: 2002-07-08; 收到修改稿日期: 2002-08-12

基金项目: 国家自然科学基金 (20171001)

作者简介: 张元广 (1964-), 男, 硕士, 讲师. E-mail: zhangyugang@aqt.edu.cn

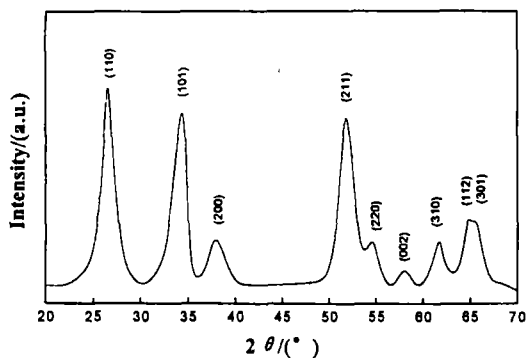


图 1 纳米 SnO_2 微晶的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of as-prepared nanocrystalline SnO_2

3 结果和讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为产物纳米 SnO_2 微晶的 XRD 图谱. 图谱中每个衍射峰均能指标化, 无杂峰且峰有宽化现象. 结果表明, 在反应中合成了纯相的纳米 SnO_2 微晶. 参照晶面 (110)、(101) 和 (211) 的衍射峰, 利用 Scherrer 公式计算出纳米 SnO_2 微晶的平均粒度约为 3nm.

3.2 TEM 分析

图 2(a) 为产物纳米 SnO_2 微晶的 TEM 照片. 透射电镜结果表明, 纳米 SnO_2 颗粒呈球形分布, 尺寸大约为 50~80nm, 大于

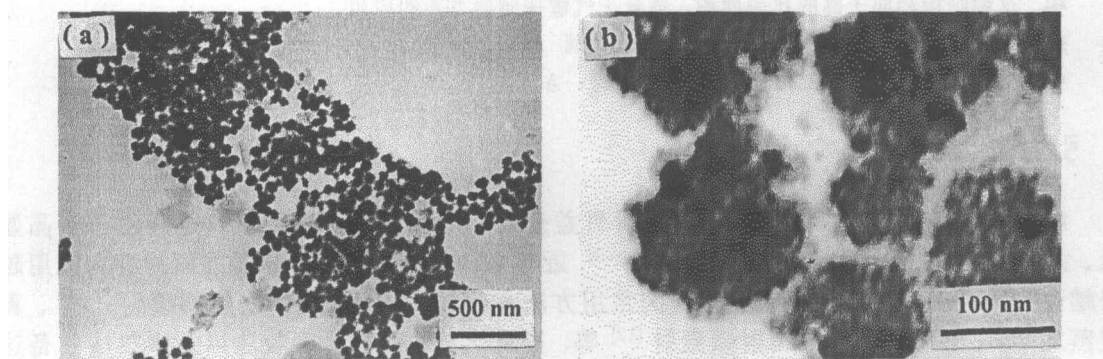


图 2 纳米 SnO_2 微晶的 TEM 照片 (a) 和选区放大 TEM 照片 (b)

Fig. 2 TEM images of prepared SnO_2 sample(a) and magnified image of its selected area (b)

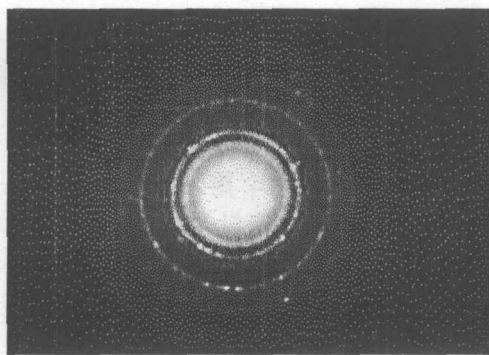


图 3 纳米 SnO_2 微晶样品的电子衍射图

Fig. 3 Electron diffraction pattern of prepared nanocrystalline SnO_2

XRD 的计算结果. 放大的 TEM 照片 (图 2(b)) 进一步揭示了此球形颗粒具有微孔结构. 其中含有平均粒度约为 2~6nm 的超细粒子, 超细粒子的平均尺寸与 Scherrer 公式的计算结果基本一致.

图 3 为产物纳米 SnO_2 微晶的选区电子衍射照片. 照片上所有的电子衍射环均能指标为 SnO_2 , 与 XRD 分析结果一致.

3.3 球形纳米 SnO_2 微粒精细结构的形成机理

水热法或溶胶-凝胶法合成的纳米 SnO_2 颗粒均未呈现精细结构. 在我们的实验中, 含有精细结构的 SnO_2 纳米球是在乙醇和油酸共存的体系中合成的. 这说明高纯度的油酸有利于纳米 SnO_2 微晶精细结构的形成. 精细结构的

形成机理能很好地用临界胶束浓度模型 (CMC) 来解释. 油酸是一种亲油性的表面活性剂, 乙醇是极性溶剂, 当油酸的浓度超过临界胶束浓度时, 过量的油酸在乙醇中则易于形成球

状胶束, 且羧基朝向乙醇中, 然后锡离子迁移到球形胶束的表面成核、生长, 结果形成含精细结构的二氧化锡纳米球。关于这种机理的确定还需做进一步的工作。

4 结论

在油酸体系中, 用溶剂热技术成功地合成了含精细结构的 SnO₂ 纳米球; 尺寸为 50~80nm 的球形颗粒含有粒度为 2~6nm 超细粒子, 且具有微孔结构, 这种结构具有高的比表面积, 可望改善材料的气敏性。根据球形胶束的形成模型解释了球形 SnO₂ 纳米颗粒微孔结构的形成机理。有关 SnO₂ 纳米球的气敏性测量正在进行中。

参考文献

- [1] Daw A L, Johsi J C. *J. Mater. Sci.*, 1984, **19**: 1-4.
- [2] Chopra K L, Major S, Pandya D K. *Thin Solid Films*, 1983, **102**: 1-5.
- [3] Vossion J L. *Phys. Thin Films*, 1997, **7**: 1-4.
- [4] Lalauze R, Breuil P, Pijolat C. *Sensors Actuators B*, 1991, **3**: 175-179.
- [5] Kane J, Schweitzer H P, Kern W. *J. Electrochem. Soc.*, 1976, **123**: 270-275.
- [6] Baliga B J, Gandhi S K. *J. Electrochem. Soc.*, 1976, **123**: 941-944.
- [7] Rohatgi A, Viverio T R, Slack L H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1974, **57**: 278-283.
- [8] Kim H, Laitinen H A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1975, **58**: 23-26.
- [9] Miki-Yoshida M, Andrade E. *Thin Solid Films*, 1993, **224**: 87-92.
- [10] Watanabe H. *J. Appl. Phys.*, 1970, **9**: 1551-1554.
- [11] Carson D E. *Electrochem. Soc.*, 1975, **122**: 1334-1337.
- [12] Lahmann H W, Widmer R. *Thin Solid Films*, 1975, **27**: 359-363.
- [13] Sidney J L Ribeiro, Sandra H Pulcinelli, Celso V Santilli, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **190**: 64-68.
- [14] Sung-Soon Park, Haixing Zhang, Mackenzie J D. *Mater. Lett.*, 1993, **17**: 346-350.
- [15] Ogawa H, Abe A, Nishikannaand N, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, **128**: 2020-2024.
- [16] Pisarkiewicz T, Stapinski T. *Thin Solid Films*, 1989, **174**: 277-280.

Preparation and Characterization of SnO₂ Nanospheres with Fine Structure

ZHANG Yuan-Guang¹, CHEN You-Cun¹, CHEN Qian-Wang²

(1. Department of Chemistry, Anqing Normal College, Anqing 246011, China; 2. Department of Materials Science & Engineering, University of Science & Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: SnO₂ nanospheres with fine structure were prepared with SnCl₄·5H₂O as raw materials by a solvothermal process. The X-ray diffraction pattern and selected area electron diffraction show that the as-prepared SnO₂ crystallites are well crystallized. Transmission electron microscope micrographs show that the prepared product contains nanospheres with sizes of 50~80nm. Magnified TEM image further reveals that the nanospheres display fine structure consisting of 2-6nm ultrafine particles. This structure tends to have high specific surface area and favorable for the application in gas-sensitive detection.

Key words oleic acid; preparation; nanocrystalline; tin oxide