

# 纳米二氧化锡粉体的超重力-水热法制备与表征

李振昊 乐园 郭 奋 陈建峰\*

(北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 以  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和氨水为原料, 用超重力-水热法制备了纳米  $\text{SnO}_2$  粉体。利用 X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM)、高分辨透射电镜 (HRTEM) 和物理吸附仪 (BET) 等分析手段对其进行表征。考察了反应物浓度、反应温度和陈化时间等实验条件对纳米  $\text{SnO}_2$  粉体的晶体结构、粒度及分散性的影响。结果表明, 在  $\text{SnO}_2$  溶液浓度为  $0.05 \text{ mol/L}$ 、水热温度  $240 \sim 280$  以及陈化时间  $3 \sim 8 \text{ h}$  得到的粉体结晶性良好、比表面积大 ( $90 \sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$ )、粉体的颗粒大小在  $2 \sim 6 \text{ nm}$  左右, 并具有良好的分散性。

**关键词:**  $\text{SnO}_2$ ; 分散性; 超重力; 水热法

**中图分类号:** TQ134.3.2

## 引 言

纳米二氧化锡 ( $\text{SnO}_2$ ) 是一种 n 型宽禁带半导体材料, 具有优异的气敏特性<sup>[1]</sup>和光电性能<sup>[2]</sup>, 作为一种新型功能材料应用于气敏和湿敏元件<sup>[3]</sup>、电极材料<sup>[4]</sup>、光学玻璃、催化剂、功能陶瓷<sup>[5]</sup>等方面。 $\text{SnO}_2$  的性能对颗粒尺寸有较强的依赖性, 要得到性能优异的  $\text{SnO}_2$  材料, 必须制备纳米尺寸的  $\text{SnO}_2$  粉体。

制备纳米  $\text{SnO}_2$  的方法很多, 主要有物理法如溅射法<sup>[6]</sup>、气相沉积法、等离子体法和化学法如溶胶-凝胶法、水热合成法<sup>[7]</sup>、醇盐水解法、微乳液法、化学沉淀法<sup>[8]</sup>等。有些制备方法由于工艺路线复杂或有机原料价格较高、设备昂贵而使工业化生产受到限制。同时, 即使所得的粉体具有良好的结晶性和较小的粒度, 但团聚现象很难避免, 这影响到产品的实际应用, 特别是当团聚严重后造成比表面积的下降, 降低了气敏传感器的灵敏性。

超重力反应器 (又称旋转填充床) 就是一种可使混合传质得到极大强化的新型反应器, 其传质系数较常规设备可提高  $10 \sim 1000$  倍<sup>[9]</sup>。在超重力反应器内, 反应物在比地球重力场大数百倍至千倍的超重力环境下的多孔介质中产生流动接触, 巨大的剪

切力将液体撕裂成纳米级的膜、丝和滴, 产生巨大的和快速更新的相界面, 使微观混合和传质过程得到极大强化。由于具有良好的微观混合和传质效果<sup>[10]</sup>, 旋转填充床已被成功应用于化学沉淀法制备超细纳米粉体, 文献中已有大量报道。与传统反应器相比, 超重力法制备纳米粒子具有反应时间短、粒度小、粒度分布窄和容易工业放大等优点<sup>[11]</sup>。通过旋转床得到  $\text{SnO}_2$  的前驱体, 还必须通过后处理才能得到性能良好的  $\text{SnO}_2$  粉体。水热法是合成晶体的重要方法, 其合成的晶体具有晶体质量高、缺陷少、掺杂均匀等特点, 已广泛应用于纳米材料的制备。

本文将两者进行有机结合, 旋转填充床代替一般的反应器, 水热方法作为后处理, 与其他方法相比, 所得纳米  $\text{SnO}_2$  粉体具有结晶性好、粒度细化、高分散性以及比表面积大等特点。

## 1 实验部分

### 1.1 粉体制备

本文以分析纯  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和氨水为原料, 称取一定量的  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于去离子水中, 采用超重力旋转床作为反应器, 在高的旋转速度下 ( $2800 \text{ r/min}$ ) 将  $\text{SnCl}_4$  和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  两溶液按照摩尔比  $1:4$  进行混合, 瞬时即可得到白色黏稠状液体, 将所得前驱体直接装入高压水热釜中, 填充比为  $70\%$ , 设置一定的水热温度及时间进行反应。所得粉体分别用去离子水和无水乙醇洗涤  $3$  次, 将沉淀物在  $110$  下干燥  $5 \text{ h}$  即得所需粉体。

收稿日期: 2007-01-26

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金 (20325621)

第一作者: 男, 1980 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: chenjf@mail.buct.edu.cn

## 1.2 分析与表征

以日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶,  $\lambda = 0.1546 \text{ nm}$ , 扫描速率为  $10 (^\circ)/\text{min}$ , 管压 40 KV, 管流为 30 mA) 对产品进行物相结构分析; 利用 H-800 型透射电镜对所得粉体的颗粒尺寸、形貌进行分析 (样品在无水乙醇中超声波分散 15 min); 通过 Jeol JEM 3010 型高分辨透射电镜 (HRTEM) 对粉体的具体形貌及结晶性进行判定; 采用 ASAP-2010M 型物理吸附仪对产品比表面积进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉体表征

旋转填充床代替普通反应釜, 微观混合和传质过程得到极大强化, 反应速率可大大加快, 从而使前驱体制备过程瞬时完成, 并且没有凝胶现象发生。同时, 促使生成物的细化及分散性的提高, 为最终产物的生成奠定良好的物质基础。

经旋转填充床得到  $\text{SnO}_2$  的前驱体后, 再通过水热处理得到性能良好的  $\text{SnO}_2$  粉体。以下表征是在  $\text{SnCl}_4$  溶液浓度为  $0.05 \text{ mol/L}$ 、水热温度  $240 \sim 280$  以及陈化时间  $3 \sim 8 \text{ h}$  时得到的粉体表征。

如图 1 所示, 与 JCPDS 标准谱图 (21 - 1250) 对照可知, 粉体的主晶相为四方晶系金红石结构的  $\text{SnO}_2$ , XRD 谱图上的 (110)、(101)、(200)、(211) 等晶面衍射峰非常尖锐, 这表明  $\text{SnO}_2$  晶粒的晶化特征比较完整, 即结晶性良好; 同时, 衍射峰存在一定的宽化表明粒子粒度较小。

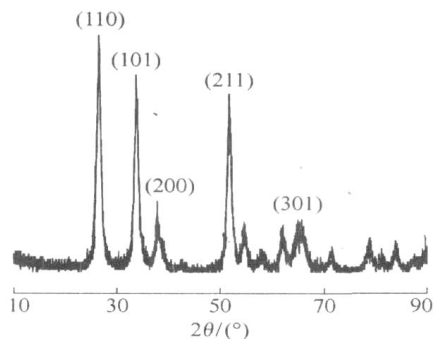


图 1 纳米  $\text{SnO}_2$  粉体 XRD 谱图

Fig. 1 The XRD patterns of the  $\text{SnO}_2$  powder

根据 Scherrer 公式计算, 可以得到粉体平均的粒径在  $6 \text{ nm}$  左右。图 2 和图 3 分别是粉体的透射照片以及高分辨透射照片, 可以看出,  $\text{SnO}_2$  粒子的粒度大小在  $6 \text{ nm}$  左右 (与 XRD 所得结果相一致), 粒度分布窄 (如图 4 所示); 同时, 粉体的分散性非常

好, 其二次粒度在  $50 \text{ nm}$  以下, 这充分体现出旋转填充床的使用大大促进了产品分散性的提高; 通过高分辨透射照片可以更加清晰地看到, 粒子具有明显的晶格条纹以及电子衍射花样, 证明其结晶性良好, 这也同产品的 XRD 谱图相一致。

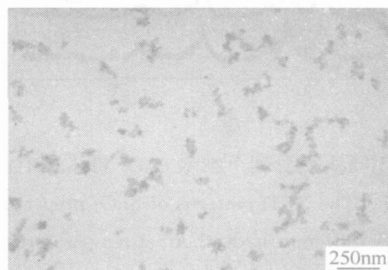


图 2 纳米  $\text{SnO}_2$  粉体 TEM 照片

Fig. 2 TEM micrograph of the  $\text{SnO}_2$  powder

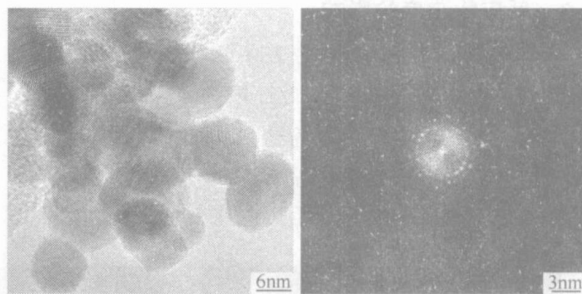


图 3 纳米  $\text{SnO}_2$  粉体高分辨透射照片

Fig. 3 HRTEM image of the  $\text{SnO}_2$  powder

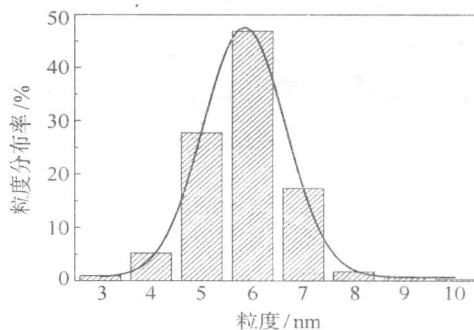


图 4 纳米  $\text{SnO}_2$  粉体粒度分布图

Fig. 4 Particle size distribution of the  $\text{SnO}_2$  powder

### 2.2 水热温度的影响

水热温度对粉体结晶性影响较大, 如图 5 所示, 粉体的主晶相为四方晶系金红石结构的  $\text{SnO}_2$ , 并且随着水热温度的升高, XRD 谱图上的 (110)、(101)、(200)、(211) 等晶面衍射峰的衍射角度逐渐向低角度方向移动, 这表明  $\text{SnO}_2$  晶粒的晶化特征随反应温度的升高逐渐完整。图 6 为不同水热温度下所得粉体的粒度大小情况。随着水热反应温度的升高,

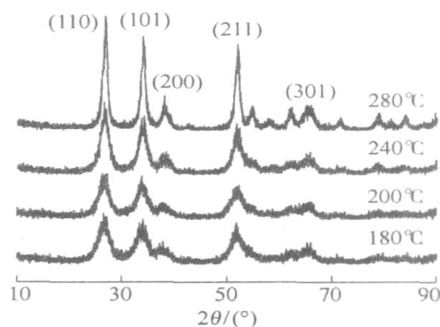
图5 不同水热温度下纳米 SnO<sub>2</sub> 粉体 XRD 谱图

Fig. 5 The XRD patterns of SnO<sub>2</sub> prepared at different hydrothermal temperatures

样品的平均粒径逐渐变大,根据 Scherrer 公式计算得到粉体平均粒径从 3 nm 增加到 6 nm 左右。

### 2.3 反应物浓度的影响

图 7 为固定水热温度 280 °C 和水热时间 8 h, SnCl<sub>4</sub> 溶液浓度从 0.05 mol/L 增大到 0.5 mol/L 条件下产物 SnO<sub>2</sub> 纳米粉体的透射电镜照片。结果表明,随着反应物浓度的提高,产物粒径平均约为 5 ~ 6 nm 左右,变化不明显,可见在水热温度及时间固

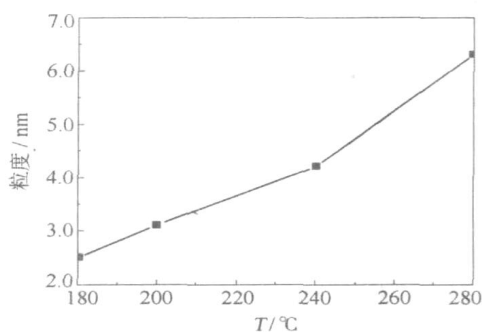


图6 反应温度对产品粒度的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on the particle size of SnO<sub>2</sub>

定的情况下,虽然采用旋转填充床,但产品的粒度大小主要受水热后处理的影响较大。旋转填充床的微观混合和传质效果将促进所得产物分散性的提高,因此反应物浓度的改变影响到产物的分散性。如图 7 所示,当反应物浓度较高时,出现一定的团聚问题;随着浓度的降低,产品分散性呈上升趋势,特别当反应物浓度为 0.05 mol/L 时,从照片中可以看出,其二次粒度大小大约在 50 nm 左右,充分表现出其良好的分散性。

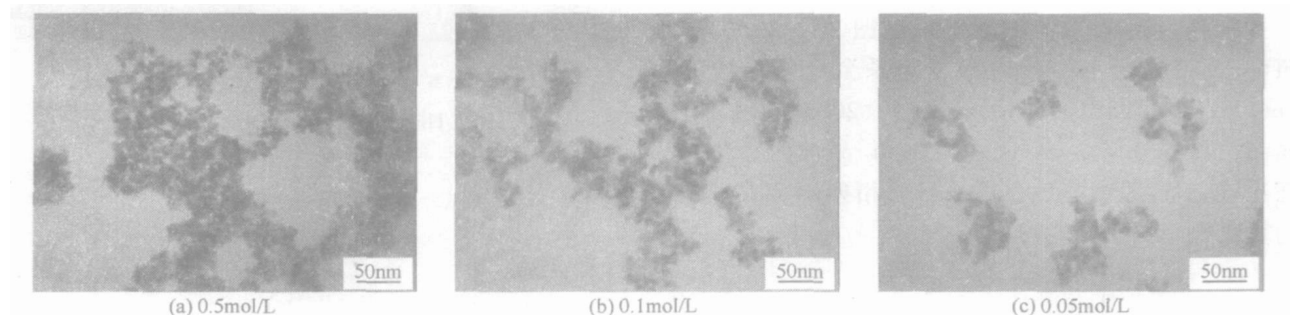
图7 纳米 SnO<sub>2</sub> 粉体 TEM 照片

Fig. 7 TEM micrographs of SnO<sub>2</sub> powder

### 2.4 水热时间的影响

通常来说,水热时间的延长使得 SnO<sub>2</sub> 晶粒的晶化趋于完整,颗粒尺寸增大,同时,比表面积减小。

纳米 SnO<sub>2</sub> 粉体的比表面积通过 BET 法测定,其结果列于表 1。从表中可以看出,随着水热时间的延长,产物的粒度呈上升趋势,从 2 nm 增长到 6 nm 左右,而所对应于产物的比表面积呈下降趋势。一般来说,比表面积越大,对还原性气体的灵敏度越高,更适用于气敏传感器领域,但同时还要考虑到产物的结晶性,粉体良好的结晶性也是气敏元件具有高灵敏度的重要因素。因此,为了提高粉体对气体的灵敏度,需要一个适当的水热时间,通过表 1 可以

看出,水热 3 h 可以得到较高比表面积同时结晶性良好的粉体。

表 1 不同水热时间下合成的 SnO<sub>2</sub> 粒度 (D) 对应的比表面积 (S)

Table 1 Crystallite sizes and specific surface areas of the SnO<sub>2</sub> nanocrystallites synthesized using different hydrothermal reaction times

<i>t</i> /h	<i>D</i> /nm	<i>S</i> /(m <sup>2</sup> /g)
1	2.4	170
3	3.7	120
8	6.3	90

### 3 结论

(1) 本文主要采用了超重力技术与水热法相结合的方法,以  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和氨水为原料,用旋转填充床制备出均一、细小的  $\text{SnO}_2$  前驱体,为水热后处理提供一个良好的溶液环境,最终制备出结晶性良好、比表面积大、粉体颗粒大小在  $2 \sim 6 \text{ nm}$  左右,并具有良好分散性的纳米  $\text{SnO}_2$  粉体。

(2) 水热温度的增长有利于粉体结晶性的提高以及粒度的增长;反应物浓度影响到产品分散性,较低的反应物浓度有利于良好分散性粉体的制备;控制适当的水热时间可以得到比表面积较高、同时结晶性良好的粉体。

(3) 本实验原料便宜易得,工艺简单,合成时间短,有利于产品的工业化;同时,所得产品具有的良好结晶性及大的比表面积,有利于应用于气敏传感器领域。

#### 参考文献:

- [1] 李建平,王悦,高晓光,等. 微结构气敏传感器敏感薄膜制备方法的研究[J]. 真空科学与技术, 2005, 20(3): 161 - 165.
- [2] 张谢群,余家国,赵修建,等. 二氧化锡薄膜的制备和应用研究进展[J]. 化学试剂, 2003, 25(4): 203 - 206.
- [3] 张晓顺,邱竹贤,翟秀静,等. 超声波-化学沉淀法制备纳米二氧化锡[J]. 东北大学学报, 2005, 26(4): 265 - 267.
- [4] 连进军,李先国,冯丽娟,等. 溶胶-凝胶-冷冻干燥技术制备纳米二氧化锡及其表征[J]. 化学世界, 2004(4): 171 - 174.
- [5] 文仕学,陈士仁,唐电,等. 纳米级二氧化锡的制备及其形态结构[J]. 氯碱工业, 1996(8): 23 - 25.
- [6] 李泉,曾广赋,席时权. 二氧化锡纳米粉末的热处理与微结构[J]. 应用化学, 1995, 12(2): 67.
- [7] 苗鸿雁,李永强,罗宏杰,等. 水热合成纳米氧化锡粉体工艺因素研究[J]. 中国粉体技术, 2003, 9(4): 26 - 29.
- [8] SONG K C, KANG Y. Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method[J]. Materials Letters, 2000, 42(5): 283 - 289.
- [9] RAMSHAW C. Hige distillation—An example of process intensification[J]. Chemical Engineering, 1983, 13: 389 - 397.
- [10] CHEN Jianfeng, WANG Yvhong, GUO Fen, et al. Synthesis of nanoparticles with novel technology: high-gravity reactive Precipitation[J]. Industrial Engineering and Chemical Research, 2000, 39(4): 948 - 954.
- [11] CHEN Jianfeng, WANG Yvhong, GUO Kai, et al. Synthesis of nanocubic  $\text{CaCO}_3$  by high-gravity reactive precipitation[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(2): 179 - 183.

## Synthesis and characterization of nanosized tin oxide powder by high-gravity & hydrothermal synthesis

LI ZhenHao LE Yuan GUO Fen CHEN JianFeng

(Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:**  $\text{SnO}_2$  nanocrystals have been prepared by high-gravity precipitation followed by hydrothermal aging, using  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and ammonia as the starting materials. The structure and particle size of  $\text{SnO}_2$  were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The influence of varying the thermal hydrolysis temperature, reactant concentrations and hydrothermal aging time on the crystal structure, morphology and particle size are discussed. The  $\text{SnO}_2$  powder was shown to exhibit good crystallinity with a particle size of  $2 - 6 \text{ nm}$ , high specific surface area ( $90 - 170 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and good dispersibility. The optimized conditions were found to be thermal hydrolysis temperature  $240 - 280^\circ\text{C}$ , reactant concentration ( $\text{SnCl}_4$ )  $0.05 \text{ mol/L}$  and hydrothermal aging time  $3 - 8 \text{ h}$ .

**Key words:** tin oxide; dispersibility; high-gravity; hydrothermal synthesis