

文章编号: 1005-3026(2005)04-0367-03

超声波-化学沉淀法制备纳米二氧化锡

张晓顺, 邱竹贤, 翟秀静, 符岩

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁沈阳 110004)

摘要: 在超声波作用下通过 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应制备了纳米 SnO_2 粉体. 在 $\text{pH} = 5.0$ 条件下, 得到的 SnO_2 中不含杂相且接近理论产率. 煅烧 SnO_2 粉体可使其晶型由非晶转变为晶态. 纳米 SnO_2 粒径生长与煅烧温度关系密切, 温度升高, 煅烧后得到的 SnO_2 粉体粒径相应增大, 二者符合 $d = 0.2027t - 30.7750$ 的关系, 而煅烧时间对粒径生长的影响不大. 实验发现, 350°C 煅烧 15 min 是 SnO_2 晶型转变的合适条件, 得到了 20 nm 左右的球形 SnO_2 晶体.

关键词: 纳米; 二氧化锡; 超声波; 化学沉淀法

中图分类号: TQ 134.3⁺2 文献标识码: A

20 世纪 80 年代以来, 纳米材料的研究开发成为材料科学的热点. 通常将尺寸在 1 ~ 100 nm 之间, 处于原子簇和宏观物体交接区域内的粒子称为纳米材料或超微粒. 由于其内部极细的晶粒和大量处于晶界和晶粒内缺陷中心的原子的存在, 纳米材料在物理、化学性能上表现出许多奇异性质, 因而得到广泛应用. SnO_2 是一种 n 型宽禁带半导体材料, 具有优异的光电性能^[1] 和气敏特性^[2]. 纳米 SnO_2 由于兼具超细粒子和 SnO_2 的物化特性而被作为新型功能材料应用于功能陶瓷^[3]、电极材料^[4]、光学玻璃、有机合成催化剂、气敏^[5,6] 和湿敏元件等方面. 制备纳米 SnO_2 有喷雾热解^[7]、溶胶-凝胶^[8]、化学沉淀^[9]、凝胶-燃烧^[10] 等多种方法. 本文以 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 在超声波条件下制备纳米 SnO_2 粉体, 并用 XRD 和 TEM 对其进行表征.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验中所用 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HCl 等均为分析纯试剂. 超声波由沈阳柏成科技发展有限公司生产的 DXM-CSPR() 型超声波发生器获得, 由日本理学 D/max-RB 衍射仪进行 XRD 分析, 用荷兰 PHILIPS 的 EM-400T 透射电镜观测纳米氧化锡形貌.

1.2 实验操作

称取 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 加入一定量 HCl 后用水溶解. 在超声波发生器中, 边搅拌边滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 调节 pH 值并震荡一定时间, 对得到的产品离心分离、洗涤、过滤、烘干. 烘干后的产品在不同温度下煅烧转变晶型, 考查煅烧温度和时间对产品粒径的影响.

2 结果与讨论

2.1 pH 值的影响

准确称量 5.000 0 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分别在 pH 值为 2.0, 5.0, 8.0 条件下, 按 1.2 中操作制备 SnO_2 . 产品烘干后称重. 在 350°C 条件下煅烧 15 min, 用 XRD 对煅烧后的产品进行表征, 其结果如图 1 所示.

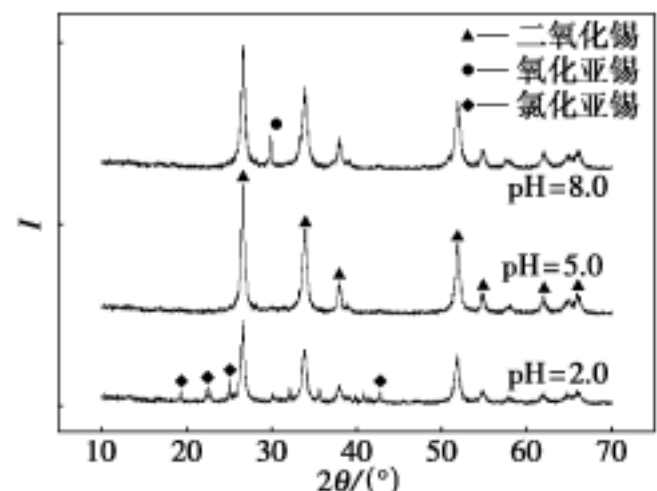


图 1 不同 pH 条件得到 SnO_2 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of SnO_2 with different pH values

收稿日期: 2004-07-21

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2001AA335010).

作者简介: 张晓顺(1977 -), 男, 辽宁丹东人, 东北大学博士研究生; 邱竹贤(1921 -), 男, 江苏海门人, 东北大学教授, 博士生导师, 中国工程院院士; 翟秀静(1951 -), 女, 辽宁鞍山人, 东北大学教授.

在 pH 为 2.0, 5.0, 8.0 的条件下得到的 SnO₂ 粒径分别为 20.4 nm, 21.4 nm 和 18.5 nm, 表明溶液 pH 值对产品的粒径几乎没有影响. 而 pH 为 2.0 时的 XRD 结果中除 SnO₂ 外, 出现了 SnCl₂ 的衍射峰, 说明在此条件下, SnCl₂·2H₂O 没有完全反应, 并夹杂在 SnO₂ 产品中. 定量分析显示, 产物中 SnO₂ 和 SnCl₂ 质量分数分别为 89.06% 和 10.94%. 由反应方程式: $2\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{SnO}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$ 可知, 5 g SnCl₂·2H₂O 反应完全应得到二氧化锡 3.337 0 g, 而 pH = 2.0 时反应得到的产物质量仅为 2.004 5 g. pH = 8.0 的衍射图中出现了 SnO 的衍射峰, 定量分析结果表明 SnO 达到了 34.81%, 说明在碱性条件下会生成大量的氧化亚锡, 不适合在此条件下制备 SnO₂. pH = 5.0 的条件下, 衍射图中除 SnO₂ 外没有任何杂相, 对产物称重结果为 3.276 g, 基本接近理论产率, 因此, pH = 5.0 左右是超声波-化学沉淀法制备 SnO₂ 的适宜酸度条件. 制备纳米粉体需要在成核阶段生成足够数量的晶核. 在高能超声场作用下, 反应溶液中由于发生超声空化现象, 提供了生成大量超细晶核所需要的能量, 成核速率大大提高. 在晶核生长阶段, 颗粒不断产生团聚. 此时, 超声场引起的大量空泡破灭可产生强大的冲击波, 破坏颗粒间的表面吸附并引起氢键等化学键的断裂从而使颗粒相互脱离, 有效抑制颗粒团聚. 并且, 超声场产生大量的微小气泡会吸附在颗粒表面进而降低其比表面能, 阻止颗粒的长大. 因此, 可以利用超声波的作用, 在 pH = 5.0 左右的条件下以 SnCl₂·2H₂O 和 NH₃·H₂O 发生化学沉淀反应来反应制备纳米 SnO₂ 粉体.

2.2 煅烧温度的影响

将超声波法得到的纳米氧化锡分别在 200, 250, 350, 450, 550 和 650 °C 煅烧 1 h, 用 XRD 表征煅烧后的产品, 结果如图 2 所示. 经不同温度煅烧的氧化锡粒径结果见图 3.

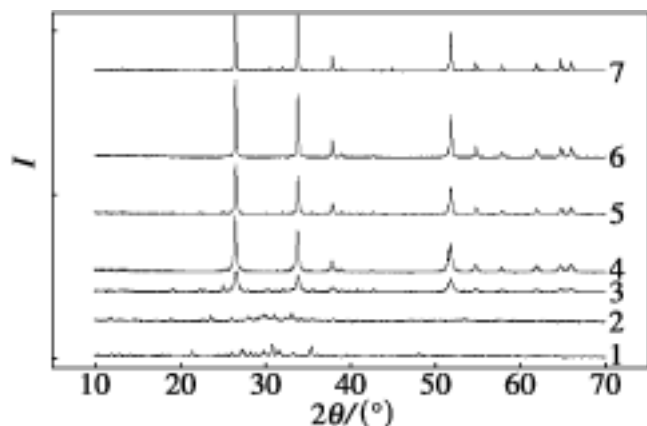


图 2 不同温度煅烧后 SnO₂ 的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of SnO₂ calcined at different temperatures

1—不煅烧; 2—200 °C; 3—250 °C; 4—350 °C; 5—450 °C; 6—550 °C; 7—650 °C.

当在低于 250 °C 的温度下煅烧时, 由图 2 可知, 得到的 SnO₂ 为非晶态. 而在高于 250 °C 的温度下煅烧 1 h 后, SnO₂ 产品转化为晶态.

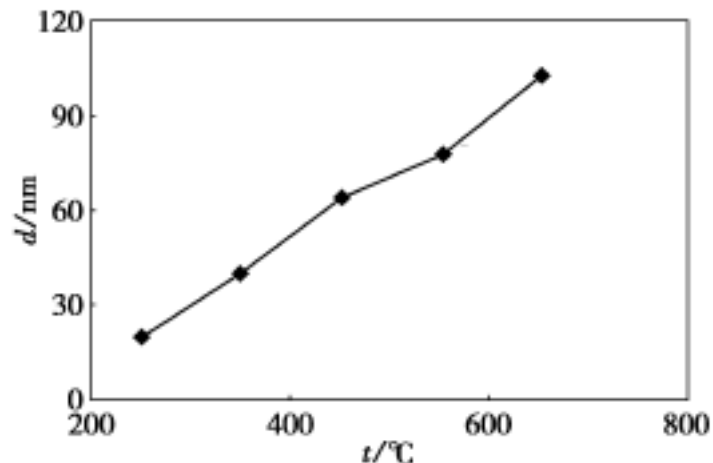


图 3 煅烧温度对 SnO₂ 粒径的影响

Fig. 3 Effect of calcination temperature on grain size of SnO₂

由图 3 可知, 随着煅烧温度的升高, SnO₂ 的粒径逐渐增大. 这是由于影响 SnO₂ 晶粒长大的因素是 SnO₂ 晶核的形成速率 N 和晶核径向增长的速率 G . SnO₂ 晶粒尺寸将随 G/N 的比值而改变. 温度升高, 晶界迁移速度加快, 晶粒的径向增长速率 G 变大, 因此, SnO₂ 粒径不断变大. 对图 3 中不同煅烧温度下得到的 SnO₂ 晶体的粒径进行线性回归, 发现纳米 SnO₂ 的粒径与煅烧温度之间符合 $d = 0.2027t - 30.7750$ 的关系.

2.3 煅烧时间的影响

在 350 °C, 分别煅烧氧化锡产品 5, 15, 30, 60, 90, 120 min, 考察煅烧时间对氧化锡粒径的影响. 其 XRD 结果如图 4 所示, 不同煅烧时间得到的 SnO₂ 产品粒径见图 5.

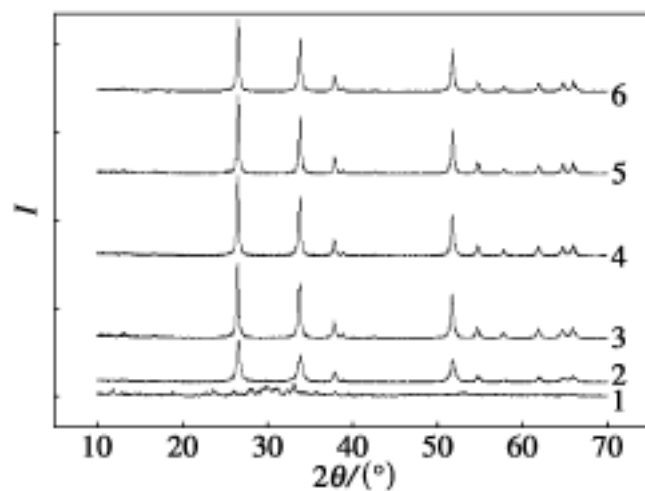


图 4 煅烧不同时间后 SnO₂ 的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of SnO₂ calcined for different time

1—5 min; 2—15 min; 3—30 min; 4—60 min; 5—90 min; 6—120 min.

由图 4 发现, 煅烧时间较短时, SnO₂ 仍为非晶态. 当煅烧 15 min 以上时, SnO₂ 开始发生晶型转化.

由图 5 可知, 在初始阶段, SnO₂ 粒径随煅烧时间不断长大, 但在煅烧 30 min 之后, SnO₂ 粒径基本保持在 40 ~ 50 nm 之间, 随煅烧时间变化不

大,这说明煅烧温度是影响粒径长大的主要因素,促使晶界迁移的生长力与煅烧温度密切相关而与煅烧时间关系不大.在某一温度下,当晶粒长大到一定程度而使粒径生长的抑制力与生长力相平衡时,粒径就基本不再长大了.此时只有提高温度,提高促进粒径长大的生长力,才能满足粒径进一步生长的热力学要求.350 °C煅烧 15 min 是 SnO₂ 晶型转变的合适条件,可以得到 20 nm 左右的 SnO₂ 粉体.

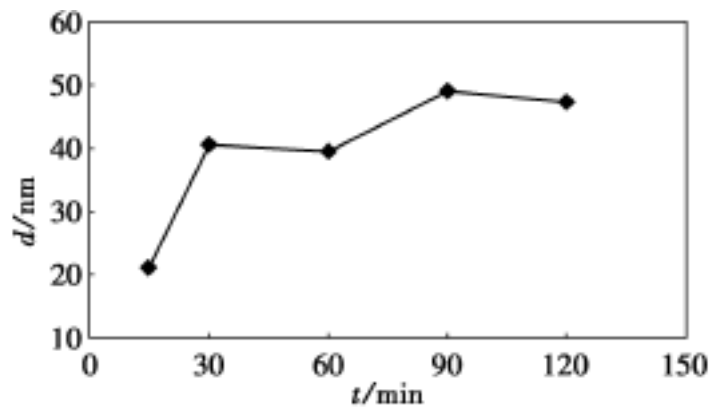


图5 煅烧时间对 SnO₂ 粒径的影响

Fig 5 Effect of time for calcination on grain size of SnO₂

3.5 纳米氧化锡的 TEM 测试结果

图6为纳米 SnO₂ 的电镜测试结果.由图可看出,通过超声波化学沉淀法得到的氧化锡粉体为 20 nm 左右的球形颗粒.

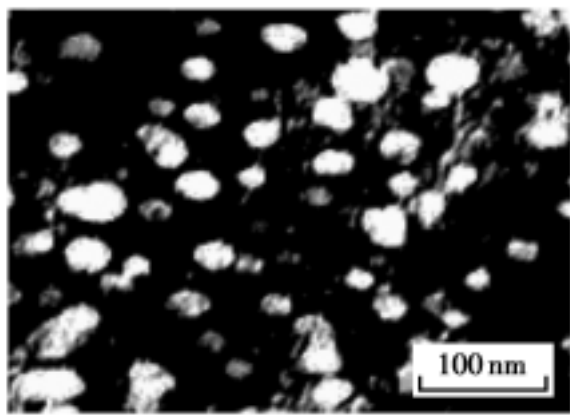


图6 纳米 SnO₂ 的电镜图

Fig.6 TEM image of SnO₂ nanopowder

3 结 论

(1) 超声波作用下,利用 SnCl₂·2H₂O 和 NH₃·H₂O 的化学沉淀反应可得到纳米 SnO₂ 粉体,反

应的最佳 pH 值为 5.0 左右.

(2) 升高温度促进纳米 SnO₂ 晶粒生长,产品粒径与煅烧温度之间符合 $d = 0.2027t - 30.7750$ 的关系式.

(3) 煅烧时间对纳米 SnO₂ 晶粒生长影响不大.350 °C煅烧 15 min 是 SnO₂ 晶型转变的合适条件,可以得到 20 nm 左右的 SnO₂ 粉体.

参考文献:

- [1] 余保龙,张桂兰,汤国庆,等. 纳米材料二氧化锡的制备和激子态光学特性研究[J]. 光学学报, 1995, 15(12): 1669 - 1673.
(Yu B L, Zhang G L, Tang G Q, et al. Preparation of SnO₂ nanometer crystallites and study of the optical properties of their exciton states[J]. *Acta Optica Sinica*, 1995, 15(12): 1669 - 1673.)
- [2] Coles G S V, Williams G. Nanocrystalline materials as potential gas sensing elements[J]. *Materials Research Society Symposium-Proceedings*, 1998, 501: 33 - 40.
- [3] 徐甲强,王国庆,赵玛,等. 硝酸氧化法氧化锡陶瓷材料的制备、掺杂与气敏性能[J]. 中国陶瓷, 1999, 35(1): 10 - 12.
(Xu J Q, Wang G Q, Zhao M, et al. Doping and gas sensing properties of SnO₂ ceramics made by oxidizing of tin with nitric acid[J]. *China Ceramics*, 1999, 35(1): 10 - 12.)
- [4] 储炜,吴晖,尤金跨,等. 纳米科学技术在化学电源领域的新进展[J]. 电源技术, 1998, 22(6): 256 - 260.
(Chu W, Wu H, You J K, et al. Recent progress of nanoscale science and technology in chemical power sources[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 1998, 22(6): 256 - 260.)
- [5] Vacassy R, Houriet R, Plummer C J G, et al. Tin dioxide nanopowders for gas sensor applications[J]. *Materials Research Society Symposium-Proceedings*, 1998, 501: 41 - 46.
- [6] Williams G, Coles G S V, Ferkel H, et al. Use of nanocrystalline oxides as gas sensing materials[A]. *International Conference on Solid-State Sensors and Actuators*[C]. NY, 1997. 551 - 554.
- [7] Sahm T, Madler L, Gurlo A, et al. Flame spray synthesis of tin dioxide nanoparticles for gas sensing[J]. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2004, 98(2-3): 148 - 153.
- [8] Manorama S V, Reddy C V G, Rao V J. Tin dioxide nanoparticles prepared by sol-gel method for an improved hydrogen sulfide sensor[J]. *Nanostructured Materials*, 1999, 11(5): 643 - 649.
- [9] Yao M Q, Wei Y H, Hu L Q, et al. Preparation and properties of nano-sized SnO₂ powder[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 2002, 12(5): 833 - 836.
- [10] 吴孟强,张其翼,陈艾. 凝胶-燃烧法合成纳米晶 SnO₂ 粉体[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(2): 247 - 250.
(Wu M Q, Zhang Q Y, Chen A. Synthesis of nanocrystalline particles by gel-combustion process[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2002, 30(2): 247 - 250.)

Preparation of SnO₂ Nanopowder by Ultrasonic-Chemical Precipitation Process

ZHANG Xiao-shun, QIU Zhu-xian, ZHAI Xiu-jing, FU Yan

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China. Correspondent: ZHANG Xiao-shun, E-mail: ddzhangxiaoshun @ 163 .com)

Abstract: The SnO₂ nanopowder was prepared by the chemical precipitation reaction of SnCl₂·2H₂O and NH₃·H₂O under the action of ultrasonic wave, in which no inclusions were found with a yield approaching theoretical value if controlling pH = 5.0. The structure of SnO₂ was transformed from amorphous to crystalline via calcination process, and the calcination temperature affected obviously its grain size which increases with increasing calcination temperature and in accordance to the equation $d = 0.2027t - 30.7750$. However, the time for calcination exerts no significant influence on the grain size. It was found preferable that the structure transform of SnO₂ nanopowder is calcined at 350 °C for 15 min, thus obtaining the spherical SnO₂ crystals about 20 nm.

Key words: nanopowder; tin dioxide; ultrasonic wave; chemical precipitation

(Received July 21, 2004)