

掺杂效应对氧化锡纳米晶微结构与性能的影响

Study on the Effects of Rh Doping on Microstructure
and Properties of Tin Dioxide Nanocrystallines

胡春霞, 吴佑实, 魏慧英

(山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061)

HU Chun-xia, WU You-shi, WEI Hui-ying

(Material Science and Technology Institute, Shandong University, Ji nan 250061, China)

摘要: 采用配合物前驱体化学法制备了颗粒分布均匀, 性质稳定的 SnO_2 纳米微粒。通过 XRD, HRTEM 分析表明该方法制备的 Rh 掺杂 SnO_2 纳米晶具有明显的包覆结构, 粒径较未掺杂体系纳米晶的粒径小。通过对两纳米晶体系的紫外图谱研究, 发现 Rh 掺杂后 SnO_2 纳米晶的激子峰和吸收带边均发生红移现象, 并对这一新异的光学特性进行了解释。

关键词: SnO_2 纳米晶; 掺杂; 包覆结构; 红移

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 07-0023-04

Abstract: Beginning with SnCl_2 , equable dispersed and stable SnO_2 and Rh-doping SnO_2 nanocrystallines were synthesized by the compound-precursor chemical method. The XRD and HRTEM analyses show that prepared Rh doping SnO_2 nanocrystallines has smaller particle radius than the undoping ones. Besides, there are enwrapped structures around the Rh doping SnO_2 particles. According to discussions on the UV-Vis curves of SnO_2 and Rh-doping SnO_2 nanocrystallines, it is clear that the excitonic absorption and the band-gap edge absorption all moved toward smaller wavelength, namely 'red shift'.

Key words: SnO_2 nanocrystalline; doping; enwrapped structure; red shift

体相 SnO_2 属金红石构性, 具有较宽的带隙 (3.6 eV) 和较小的激子波尔半径^[1], 在气敏元件和光电子领域有广阔的应用前景。具有透明半导体性质的氧化锡纳米材料, 由于其在液晶显示器、太阳能电池、保护性涂层和对某些还原性气体检测的气敏元件等领域表现出的潜在应用前景而日益引起研究者的关注^[2]。

氧化锡纳米材料的表面积很大, 表面存在着许多缺陷, 周围环境对其光电性质和气敏性能可产生强烈的影响。目前, 已有大量文献研究报道了以 SnO_2 为基体材料, 添加不同的阳离子掺杂剂 (Sb, Pd, In, Ag 和 Ru 等) 或阴离子掺杂剂 (F, B 和 N 为主) 体系的气敏性能和光电性能研究^[3-5]。但 Rh 离子掺杂体系的微结构、物理化学性能的研究目前未见报道。本工作以低成本的无机盐为起始物质, 采用配合物前驱体法, 通过对比研究氧化锡纳米晶体系与铑离子掺杂纳米晶体系的物相、微结构与光学性能, 分析了掺杂效应的作用机理。

1 实验部分

1.1 试剂

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 无水乙醇。

1.2 样品的制备

称取一定量的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 配置 SnCl_2 乙醇溶液。称取相当量的草酸晶体溶于无水乙醇中。量取一定体积 SnCl_2 乙醇溶液加入到四口瓶中 (50 °C 水浴), 滴加草酸的乙醇溶液, 形成透明溶胶, 加入氨水调节溶液的 pH 值 (约为 6~7), 得到白色凝胶状物质, 陈化 24h, 离心分离, 洗涤直至检测不到 Cl^- 为止, 然后置于烘箱中 75 °C 干燥, 高温煅烧, 制得 SnO_2 纳米粒子。

掺杂体系的制备。配制 RhCl_3 的乙醇溶液。在四口瓶中加入 SnCl_2 乙醇溶液后按照掺杂比例滴加适量的 RhCl_3 溶液, 充分混合后分别滴加草酸和氨水调节 pH 值, 得到淡黄色凝胶物质, 其余实验步骤均与前述程序相同, 最后制得浅黄色的 Rh 掺杂 SnO_2 纳米粒子。

1.3 样品的微结构与性能表征

晶粒粒度及物相测定采用 Dmax-III B 型 X 射线粉末衍射仪测定, 利用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.154\text{nm}$), 电压 30kV, 电流 30mA。以 Philips U-TWIN TEC NAI

20 高分辨电子显微镜观察晶粒的尺寸和形貌, 加速电压为 200 kV。热分析实验利用热重法 (TG) 和差示扫描量热法 (DSC) 在 Du Pont Instrument 910 热分析仪上进行。在 30~830 范围内以 4 /min 的升温速率进行测试。采用日本岛津 UV-240 紫外-可见光谱仪, 测定紫外光谱图。采用 Bruker 公司生产的 VECTER 22 型红外光谱仪, KBr 混合压片, 扫描范围为 4000~400 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 反应条件的影响

2.1.1 反应溶剂的影响

本实验方法是根据草酸根因对金属离子的强螯合功能而具有的有效桥联作用来制备 SnO_2 纳米粒子。其关键步骤是产生足够量的 Sn^{2+} 与草酸桥螯合。如果以蒸馏水为溶剂, SnCl_2 溶于水时容易吸收空气中的氧形成一种不溶性的氯氧化物, 导致无法得到反应需要的透明溶液。无水乙醇, 则可以有效避免上述现象。由于其本身具有较低的表面张力, 可以有效防止溶剂分子间氢键的作用, 从而使反应产物分散均匀, 团聚程度降低, 所得纳米 SnO_2 粒子的粒径为 20 nm 左右。此外乙醇溶剂又具有低毒性、成本低等优点, 所以本实验选择无水乙醇为溶剂。

2.1.2 反应温度的影响

反应温度直接影响反应的时间、原料的利用率和产品的质量。温度过低, 溶液无法达到晶体生长所需

的过饱和度, 不利于溶液中晶体的生长, 使反应不完全; 温度过高, 会造成反应溶液过于粘稠, 溶液中介质的运动受阻, 晶面上过饱和度的差别增大, 使晶体容易产生包藏, 同时还会造成晶面附近扩散层厚度的增加, 容易使杂质进入晶体, 导致产物晶体中出现缺陷。此外溶液过于粘稠还会造成滤饼中夹带滤液量大, 使抽滤和洗涤都很困难, 产物纯度下降。另外, 温度过高也会造成氨水的损失过大^[6]。结果表明, 该体系反应的最佳温度为水浴 50 左右。

2.2 煅烧温度的确定

草酸前驱体的煅烧是制备纳米 SnO_2 粒子的关键步骤。煅烧温度过低, 时间短, 草酸前驱体分解、晶化不完全; 煅烧温度过高, 时间太长, 又会使已经晶化的粒子长大^[6]。既要保证草酸前驱体分解、晶化完全, 同时粒子又不能发生二次团聚。因此, 利用热重法 (TG) 和差示扫描量热法 (DSC) 对 SnO_2 纳米粒子体系和 Rh 掺杂 SnO_2 纳米粒子体系的前驱体进行了热分析实验, 从而确定适合的煅烧温度。

如图 1 所示, 在 100 附近前驱体中的物理吸附水挥发, 对应 DSC 曲线上形成一个吸热峰, 相应的 TG 曲线出现一个缓慢的失重台阶。铈离子掺杂后, TG 曲线对应的失重趋势有微弱增加。在 100 和 330 之间, 两样品均表现出持续失重, 铈离子掺杂体系失重 34.64%, 略高于未掺杂体系 (30.71%)。相应温度范围内 DSC 曲线在 176 和 247 附近也出现两连续的吸热峰, 对应于样品中桥联配合物的分解。对

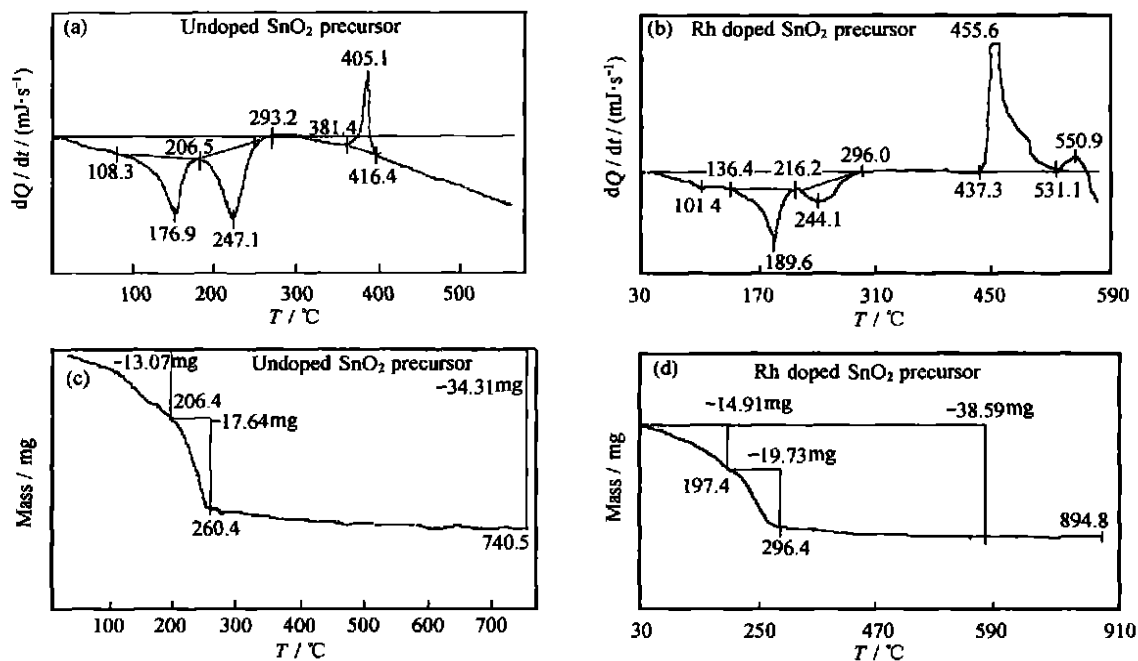


图 1 SnO_2 纳米晶体系 (a, c) 和 Rh 掺杂 SnO_2 纳米晶体系配合物前驱体 (b, d) 的 DSC 和 TG 曲线
Fig.1 DSC and TG curves for the precursors of pure (a, c) and Rh doping tin dioxide (b, d) nanocrystallines.

于DSC 曲线中出现的唯一放热峰(纯氧化锡前驱体在 405 , 铈离子掺杂氧化锡前驱体在 456 附近), 结合 TG 曲线分析可知, 两样品在 400 以后无明显失重, 认为是氧化锡的晶化过程。Rh 离子掺杂后, 使得晶化温度提高了 50 左右, 基于上述热分析结果, 选择两前驱体的煅烧温度为 600 , 时间为 2h。

2.3 SnO₂ 纳米晶产物的结构与性能表征

2.3.1 前驱体的红外光谱分析

如图 2 所示, SnO₂ 纳米晶体系和铈离子掺杂 SnO₂ 纳米晶体系前驱体的红外光谱基本相同。根据文献 [7], 两前驱体在 1700cm⁻¹和 1440 cm⁻¹附近的两特征峰可指派为草酸根的桥联配位方式, 而在 1640cm⁻¹和 1350 cm⁻¹附近两吸收峰的出现则说明在

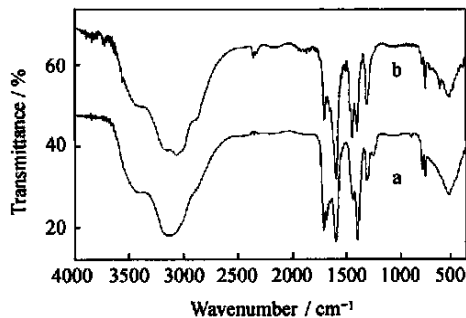


图 2 未掺杂氧化锡纳米晶和铈离子掺杂纳米晶前驱体的红外谱图

Fig. 2 The IR spectrum of the precursors of the pure (a) and Rh doped tin oxide (b) nanocrystallines

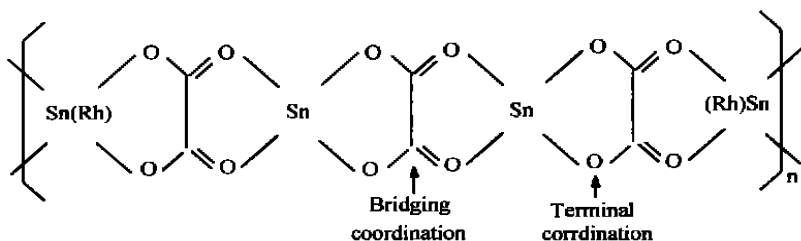


图 3 氧化锡纳米晶可能的结构图

Fig. 3 The possible molecular structure for the precursors of pure and Rh doped tin oxides

前驱体中草酸根又以端基配位方式进行配位。基于上述两种配位方式, 前驱体配合物的分子结构可简要地由图 3 表示。这种链状结构的生成将有利于防止后续煅烧过程中氧化锡颗粒团聚现象的发生。此外, 两前驱体 540 ~ 450 cm⁻¹ 的吸收可指派为 ν (Sn—O) [8, 9], 620cm⁻¹ 左右的吸收峰可以认为是 Sn—O 伸缩振动及 O—Sn—O 的变角振动, 进一步说明了配合物前驱体的生成。

2.3.2 XRD 物相分析

图 4 是 SnO₂ 纳米晶体系和铈离子掺杂 SnO₂ 纳米晶体系的 X 射线衍射图。对照 JCPDS 卡标准数据 (No. 21340), 两纳米晶体系的主要衍射峰分别对应四方晶系金红石结构的 (110), (101), (200), (211), (220), (002), (112), (301) 晶面的衍射。掺杂前后两样品的物相并未发生变化, 但掺杂体系的各主要衍射峰强度的比值与 JCPDS 标准数据相比存在差别。一方面由于 Sn⁴⁺ 离子半径为 0.071nm, 共价半径为 0.141nm; Rh 离子半径为 0.67nm, 共价半径为 0.125nm。掺杂相与主体相的离子半径和共价半径分别相差 0.004 nm 和 0.016 nm。因此即使铈部分取代了晶格中 Sn⁴⁺ 的相应位置, 由于二种粒子半径相差较小, 同时 Sn 与 Rh 均属于第五周期的元素, 电负性差异与粒子半径差异一样只能在很小程度上影响

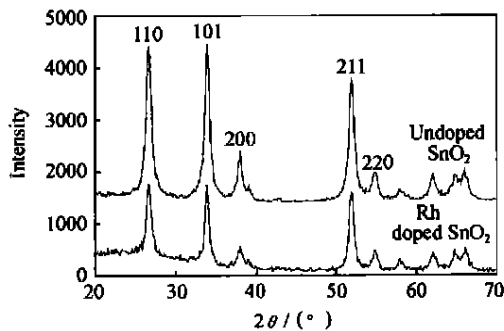


图 4 550 煅烧后两氧化物粉末的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the pure and Rh doped tin oxides after calcining at 550

SnO₂ 纳米晶体系的晶格结构^[10], 因而粒子半径的差异与电负性差异不是引起衍射峰强度变化的主要原因。由下文的 TEM/HRTEM 分析可知 Rh 的掺杂使粒子的形状发生改变, SnO₂ 纳米晶颗粒呈球形, 而 Rh 掺杂 SnO₂ 纳米晶颗粒为片状四方缺角形状, 从而产生局部择优取向, 继而导致衍射峰强度的变化。此外, 掺杂样品的 XRD 图中 20 ~ 30 处背底较高, 表明其中存在部分无定形物, 与图 5 TEM/HRTEM 分析吻合。

2.3.3 TEM/HRTEM 透射电镜分析

由图 5a 可知未掺杂 SnO₂ 纳米晶体系的颗粒形貌接近球形, 其大小约为 20 nm 左右, HRTEM 电镜

照片表明纳米晶颗粒边界清晰。而铑离子掺杂 SnO_2 纳米 SnO_2 纳米晶体系 (图 5b) 的颗粒形貌由球形转变为片状四方缺角形状, 颗粒尺寸平均为 18 nm 左右, 较未掺杂体系有所减小; 此外, Rh 掺杂样品的在团聚的纳米颗粒周围出现一层包覆结构。由 XRD 分析结果可知, 掺杂样品物相并未发生变化, 说明包覆

在掺杂样品颗粒周围的物质仍属于四方相金红石结构。此包覆结构以无定形物存在, 从而导致掺杂样品的 XRD 图谱中 20~30 处背底较高。根据 Rh 掺杂体系的 TG 曲线可知, 该样品在 550 以后无明显失重, 因此该包覆结构能在 600 煅烧条件下稳定存在, 说明该包覆结构不是由于晶化不完全造成的。该无定形

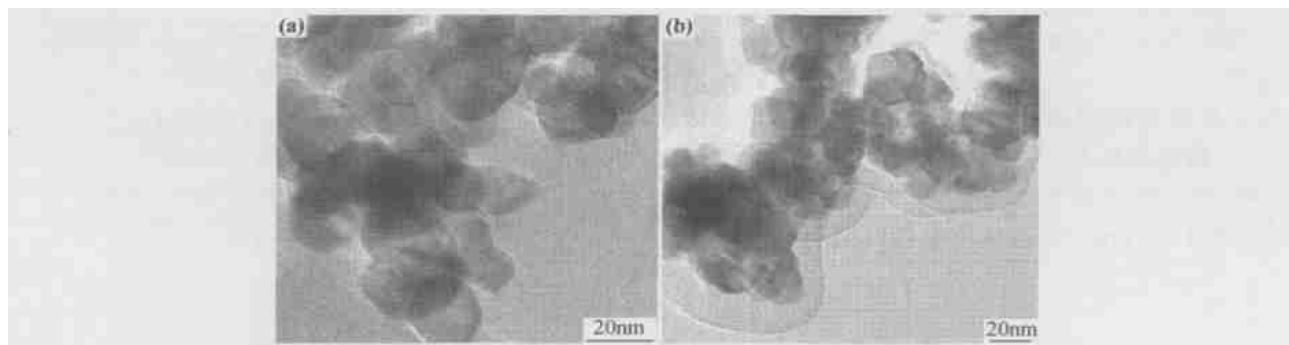


图5 纯氧化锡 (a) 和 Rh 离子掺杂氧化锡 (b) 的 HRTEM 照片

Fig. 5 HRTEM photographs of pure (a) and Rh-doping (b) tin dioxide nanocrystallines

结构稳定存在的原因将在后续研究中报道。

2.3.4 SnO_2 纳米晶体系与 Rh 掺杂 SnO_2 纳米晶体系的紫外图谱分析

以乙醇为分散剂, 使用双光束紫外分光光度计对 SnO_2 纳米晶颗粒与 Rh 掺杂 SnO_2 纳米晶颗粒的紫外吸收光谱进行了测试。由图 6 可知, 本实验制得的纳米 SnO_2 及其掺杂体系分别在 273 nm (图 6 a) 和 283 nm (图 6 b) 处出现一肩峰, 吸收带边分别为 350 nm (图 6 a) 和 380 nm (图 6 b) 附近, Rh 掺杂体系的吸

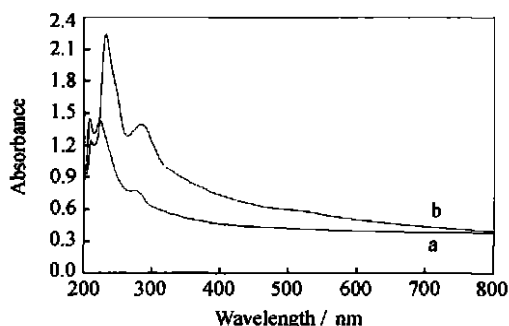


图6 未掺杂及掺杂氧化锡纳米晶的 UV-Vis 光谱图

Fig. 6 The UV-Vis spectrum of SnO_2 (a)

and Rh-doping tin dioxide (b) nanocrystallines

收带边与 SnO_2 纳米晶体系相比, 存在着明显的红移。此外, 纳米 SnO_2 体系在 273 nm 和 220 nm, Rh 掺杂体系在 283 nm 和 236 nm 两处分别出现两分离的激子峰。Rh 掺杂体系的两个激子峰的峰位与未掺杂体系相比也出现红移, 而且在 283 nm 附近的激子峰强度明显高于 SnO_2 纳米晶激子峰强度。

对于纳米晶体系, 每个光吸收带的峰位由蓝移和

红移因素共同作用决定, 蓝移因素大于红移因素时会导致光吸收带蓝移, 反之出现红移现象。结合 TEM/HRTM 分析, 可知 Rh 离子掺杂体系纳米颗粒的粒径与 SnO_2 纳米晶体系相比减小了接近 2 nm, 一方面由于量子尺寸效应会导致吸收带蓝移, 但粒径减小的同时颗粒内部的内应力 ($p = 2\gamma/r$, r 为粒子半径, γ 为表面张力) 会增加, 使得电子波函数重叠加大, 结果带隙和能级间距变窄; 此外, Rh 掺杂纳米颗粒周围的包覆结构, 也是引起红移现象的原因之一。掺杂体系中, 掺杂相与主体相的离子半径和共价半径分别相差 0.004 nm 和 0.016 nm, 体相 SnO_2 的激子波尔半径约为 1.7 nm, 从而掺杂 Rh 可以在晶体生长过程部分的取代 SnO_2 晶格中相应的 Sn^{4+} 的位点, 形成均一的掺杂体系; 但 Rh 与 Sn 在离子半径、共价半径和电负性方面毕竟存在差异, 因此也会导致掺杂 SnO_2 体系能级中存在附加能级, 使电子跃迁时的能级间距减小。上述多种因素共同作用, 最终导致掺杂体系的吸收带边和激子峰向长波方向移动, 即出现红移现象。

3 结论

(1) 使用配合物前驱体化学法能制备颗粒分布均匀, 性质稳定的 SnO_2 纳米微粒。

(2) 通过对反应条件的探讨, 发现以无水乙醇为溶剂, 水浴 50 加热, pH 值 6~7, 陈化 24h, 75 干燥, 600 煅烧, 是最佳反应条件。

(3) 通过对两纳米晶体系的紫外图谱的研究, 发现 Rh 掺杂后 SnO_2 纳米晶的激子峰和吸收带边均发生红移现象, 掺杂体系的这一新异的光学特性, 对进

(下转第 31 页)

进行了拉伸试验。表 4 是不锈钢试样经磷化处理后的拉伸试验结果(室温),从表中数据可以看出,磷化处理前后 σ_b 和 δ_5 的数值变化不明显,说明不锈钢经过磷化处理,对不锈钢材料的力学性能不会造成影响。

表 4 磷化处理前后试样的拉伸试验结果
Table 4 The pulling and extending test result

Sample mark	Condition of samples being settled	σ_b /MPa	δ_5 /%
1	Settled by phosphate oxidation	1052	26.7
2		1046	26.5
3		1029	26.7
4	Unsettled	1046	29.3
5		1048	28.8
6		1049	28.9

3 结论

- (1) 对奥氏体不锈钢耐热钢试样进行磷化处理后得到了均匀的磷化膜层,促进剂的加入使磷化膜结晶数量减少,不过随促进剂含量的增加,结晶数量又略有回升,进一步的溶胶-凝胶处理后得到了均匀、致密的膜层。
- (2) 磷化后试样的耐腐蚀性能有了一定提高,而且促进剂的加入进一步提高了其耐腐蚀性能。
- (3) 在磷化膜表面进一步进行溶胶-凝胶处理后其耐腐蚀性能有了很大程度的提高。
- (4) 磷化处理不会影响奥氏体不锈钢耐热钢材料的

* * * * *

(上接第 26 页)

一步探讨 SnO₂ 纳米晶体系对可见光的吸收,以及在光催化和光电子器件领域的应用具有一定意义。

参考文献

[1] 余保龙,张桂兰,汤国庆,邹炳锁,陈文驹. 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.

[2] Bernardi M I B, Barrado C M, Soledade L E B, Leite E R, Longo E, and Varela J A. Influence of Heat Treatment on the Optical Properties of SnO₂: Sb Thin Films Deposited by Dip Coating Using Aqueous Solution [J]. J Mater Sci Mater in Electronics, 2002, 13 (7): 403.

[3] Masayuki Nogami, Takehiro Enomoto and Tomokatsu Hayakawa. Enhanced Fluorescence of Eu³⁺ Induced by Energy Transfer from Nanosized SnO₂ Crystals in glass [J]. J Luminescence, 2002, 97 (3): 147.

[4] M K Paria. Enhanced Sintering of Tin Oxide with Additives under Isothermal Condition [J]. Trans India Ceram Soc, 1983, 90 (1):

力学性能。

参考文献

[1] 胡传忻. 表面处理技术手册 [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1997.

[2] 顾怡雯, 曾爱平, 薛颖. 钢铁的锌系磷化 [J]. 材料保护, 2000, 33 (3): 30- 31.

[3] 刘福春, 石玉敏, 韩恩厚. 不锈钢表面处理方法进展 [J]. 沈阳工业大学学报, 2001, 23 (1): 7- 11.

[4] 间官富士雄. 金属的化学转化处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1987.

[5] T P Chou, C Chandrasekaran, G Z Cao. Sol-Gel-Derived Hybrid Coatings for Corrosion Protection [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003, 25: 321- 327.

[6] 朱立群, 李雪源. 发动机镁合金件改性硅溶胶防护涂层的研究 [J]. 材料保护, 2002, 35 (2): 17- 18.

[7] 徐建梅, 张德. 溶胶-凝胶法的技术进展与应用现状 [J]. 地质科技情报, 1999, 18 (4): 103- 106.

[8] 陈爱英, 曹学增. 发夹浸磷化工艺 [J]. 电镀与涂饰, 2002, 21 (1): 23- 26.

[9] 周谟银, 方肖露. 金属磷化技术 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1999.

[10] 费敬银, 秦熊浦, 严卫东, 等. 不锈钢表面处理技术研究 [J]. 材料保护, 2000, 33 (11): 45- 46.

[11] 余焕权. 磷酸在不锈钢表面处理中的应用 [J]. 电镀与涂饰, 2000, 19 (2): 53- 56.

收稿日期: 2003-12-05; 修订日期: 2004-04-15
作者简介: 朱立群 (1955-), 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事各种功能性涂镀层的研究, 联系地址: 北京航空航天大学材料学院应用化学系 103 教研室 (100083)。

42.

[5] 李泉, 曾广斌, 席时权. 表面修饰的二氧化锡纳米粒子的制备及微结构表征 [J]. 高等学校化学学报, 1995, 16 (9): 1339.

[6] 郭广生, 危晴, 王志华, 沈靖轩, 郭洪猷. 溶胶凝胶制备纳米氧化锡及其性能表征 [J]. 中国粉体技术, 2003, 9 (3): 22.

[7] 景志红, 李延团. 草酸根桥联的异三核配合物的合成及生物活性 [J]. 化学世界, 2001, 42 (2): 95.

[8] Adams D M. Metal-Ligand and Related Vibrations [M]. London: Edward Arnold, 1967.

[9] Socrates G. Infrared Characteristic Group Frequencies [M]. New York: Wiley, 1980.

[10] E R Leite, J A Cerri, E Longo, J A VARELA. Sintering of ultrafine undoped SnO₂ powder [J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21: 669.

收稿日期: 2003-09-01; 修订日期: 2004-03-05
作者简介: 胡春霞 (1975-), 女, 博士, 主要从事无机纳米光、电功能材料的制备、表征和性能研究, 联系地址: 山东大学自然科学学报编辑部 (250061)。