

室温固相法制备工艺对纳米 ATO 性能的影响

Effect of Preparing Process of Ball-milling Solid Chemical

Reaction at Ambient Temperature on Property of

Nano-ATO Powders

王朝华, 刘乙江, 朱达川, 涂铭旌

(四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610064)

WANG Chao-hua, LIU Yi-jiang, ZHU Da-chuan, TU Ming-jing

(College of Material Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

摘要: 以氯化亚锡、草酸、三氯化锑、碳酸氢铵和氨水为原料,借助球磨过程中机械力的研磨、破碎和搅拌引发化学反应,制备出成分均匀的超细前驱体;将前驱体于高温下进行热分解制备纳米掺锑二氧化锡(ATO)粉体。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、电阻测量仪等分析方法,研究了掺杂量、热分解温度、时间与 pH 值对 ATO 电阻率等性能的影响。结果表明:在以适当方式调节球磨反应终点 pH 为 8.5 的条件下制备的掺锑 10% (质量分数)的前驱体,于 600℃ 下热分解 2h 后再于 900℃ 下恒温 2h,得到了压片电阻率为 $1.2\Omega \cdot \text{cm}$ 的浅蓝色纳米 ATO 粉体。

关键词: 掺锑二氧化锡; 二氧化锡; 固相法

中图分类号: TB34; O614.43 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)09-0042-05

Abstract: Precursors were prepared by ball-milling solid chemical reaction using $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SbCl_3 and NH_4HCO_3 as raw materials at ambient temperature. In the process of milling, the raw materials were milled, mixed round, thus leading to reacting with each other. So super small precursors were prepared by dint of milling. Then antimony doped tin oxide (ATO) was obtained by thermal decomposition of the precursors. The effect of antimony content, thermal decomposition temperature, time, and pH on resistance of ATO was studied by means of XRD, SEM and measuring resistance. The results show that if pH is 8.5 by the end of milling, the azure spherical nano-ATO about 80nm will be obtained by decomposition of the precursor (10% Sb, mass fraction) at 900℃ for 2h after at 600℃ for 2h, whose resistance is $1.2\Omega \cdot \text{cm}$.

Key words: ATO; tin oxide; solid chemical reaction

室温固相反应合成法是近 20 年发展起来的一种全新合成手段,由于该法具有工艺简单、操作简便、团聚少、不使用溶剂、产率高、污染少、成本低等优点,因而受到人们的重视。该法能合成一些其他方法(如液相法、高温固相等)不能合成的物质,因而在一些新材料和纳米材料的制备上,该法具有独特的优势^[1-3]。

掺 Sb 二氧化锡(Antimony doped Tin Oxide, ATO)粉体因其优良的导电性能和光学性能而广泛应用于抗静电材料、太阳能电池、红外吸收隔热材料、气敏元件、电极材料等领域,是一种新型的多功能导电材料。与其他传统抗静电材料如石墨、表面活性剂、金属粉等相比,它具有较大的优越性,如耐候性、耐磨性以及分散性,因而具有广阔的市场前景^[4-6]。

纳米 ATO 显著改善了 ATO 粉体的使用性能,拓宽了其应用领域。近年来 ATO 需求量迅速增加,目

前存在较大市场缺口。据文献报道,纳米 ATO 的制备方法主要有化学共沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法以及固相等^[7-11]。水热法、溶胶-凝胶法和金属醇盐水解法因成本高,难以实现工业生产;而采用化学共沉淀法时,因 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 沉淀的 pH 值不同,难以得到高质量的 ATO,同时产生较多废液,增加了环保负担;传统固相法具有工艺简单、成本低等优点,但反应速度慢,且难以实现均匀混合,得到的 ATO 电阻率较大。为此,本课题组对传统固相法加以改进,采用室温固相反应法来制备纳米 ATO,在原料选择、配料和工艺上进行了优化,具体方法是以固体草酸、氯化亚锡、三氯化锑以及碳酸氢铵为原料,在室温下进行固相球磨,反应后期加入氨水调节 pH 值,反应完成后得到前驱物;前驱物再经两段热分解得到高导电率的纳米 ATO。该法在一定程度上克服了传统固相法掺杂

不均、反应效率低等缺点,在工业应用上有较大优势。本工作研究了制备工艺参数(掺杂量、热分解工艺、pH 值等)对 ATO 电阻率的影响,初步探讨了其作用机制,以期为固相法制备低电阻纳米 ATO 提供理论参考。

1 实验

1.1 实验原料

原料:草酸(分析纯);二水氯化亚锡(分析纯);三氯化锑(分析纯);碳酸氢铵(分析纯);氨水(分析纯)。

1.2 前驱体的制备

将氯化亚锡和草酸按一定的摩尔比混合,同时加入一定量 $SbCl_3$ (根据掺锑量确定)和碳酸氢铵,于 QM-1F 球磨机中球磨 1.5h 后,再加入氨水调节 pH 为 8.5,再球磨 30min。然后用温水将反应产物洗涤 5 次、无水酒精洗涤 2 次,于 80℃下烘干、研磨后得到前驱体。

1.3 前驱体的热分解

取适量前驱体于马弗炉中按预定方案进行热分解,取出后在空气中冷却,得到纳米 ATO。本实验采用的热分解工艺及对应的编号见表 1。

表 1 热分解工艺及编号

Table 1 The labels of thermal decomposition process	
No	Thermal decomposition method
1 [#]	500℃ for 4h
2 [#]	600℃ for 4h
3 [#]	700℃ for 4h
4 [#]	800℃ for 4h
5 [#]	600℃ for 2h, then 750℃ for 2h
6 [#]	600℃ for 2h, then 900℃ for 2h
7 [#]	600℃ for 2h, then 1050℃ for 2h

1.4 电阻测量方法

首先取一定量 ATO 粉体在 19600N 压力下压制成直径 $D=15\text{mm}$ 、厚度(L)约 4mm 的圆片;在制好的试样片两端垫上铜片,将电阻仪的两探针直接与两铜片接触测量电阻 R ,根据公式(1)计算电阻率:

$$\rho=\frac{\pi RD^2}{4L} \tag{1}$$

式中: ρ 为电阻率; R 为电阻; D 为样片直径; L 为样片厚度。

2 结果与讨论

2.1 掺杂量对 ATO 电阻率的影响

表 2 是锑的名义加入量与实际含锑量对照表,锑

的含量以 Sb_2O_3 的质量分数表示,所用热分解工艺为 6[#],成分测定方法为 X 射线荧光光谱法。由表 2 可以看出,锑的名义掺杂量与实际含量相差不大。

表 2 ATO 名义掺锑量与实际含锑量对照表

Table 2 Comparison between nominal Sb_2O_3 content and actual content

Theoretic content of Sb_2O_3 (mass fraction/%)	4	6	8	10	12
Actual content of Sb_2O_3 (mass fraction/%)	3.89	6.10	7.84	9.93	12.16

图 1 是 ATO 含锑量与电阻率关系图(采用 6[#] 热分解工艺)。

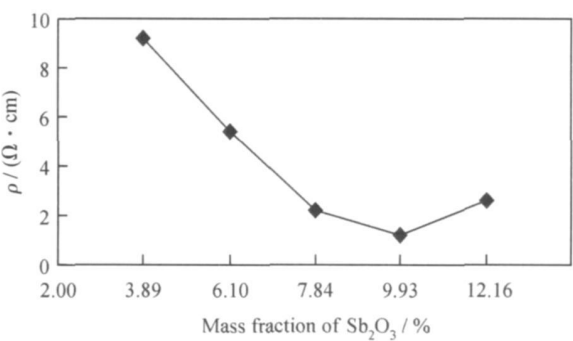


图 1 锑掺杂量对电阻的影响

Fig. 1 The effect of Sb content on resistance of ATO

由图 1 可知,随着掺锑量的增加,粉体电阻率呈先降后升趋势。本实验中,锑掺入量为 9.93% (质量分数,下同,以 Sb_2O_3 计)时得到的 ATO 电阻率最小,其值为 $1.2\Omega \cdot \text{cm}$ 。

锑是变价元素,在一定的掺杂量下,锑以 Sb^{5+} (Sb_2O_5) 和 Sb^{3+} (Sb_2O_3) 形式存在于 SnO_2 晶格中。当锑以 Sb^{5+} (Sb_2O_5) 存在时, Sb^{5+} 离子替代 Sn^{4+} , 形成一个带正电中心,多余的价电子被束缚在它的周围,形成了距离导带较近的施主能级;而锑以 Sb^{3+} 存在时,则形成了距离价带较近的受主能级。当锑以两种形态同时存在,将会出现补偿、抵消效应。一般认为,ATO 的导电性能主要由 Sb^{5+} 提供的导电载流子浓度决定。掺锑量较低时,锑主要以 Sb^{5+} 存在,随着掺杂量的适当增加, Sb^{5+} 有向 Sb^{3+} 转变的趋势;但在一定掺杂浓度内, Sb^{5+} 的总量仍在增加。因而在一定掺杂浓度内,电阻率随掺杂量增加而下降;而随着掺杂量的进一步增加,此时 Sb^{3+} 数量进一步增多,出现较大的抵消效应,补偿了一部分由 Sb^{5+} 产生的电子,使有效载流子数量降低,同时,更多的掺杂元素(杂质)加强了

对载流子的散射作用, 最终导致电阻率的升高。因此, 随着掺铟量的增加, ATO 电阻率呈现先减小后增加的变化规律。

2.2 热分解工艺对 ATO 电阻率的影响

不同的热分解工艺得到的 ATO (Sb_2O_3 名义量: 10%) 的电阻率见图 2。

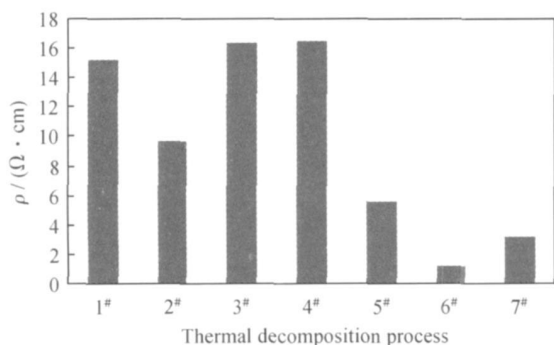


图 2 热分解工艺对 ATO 电阻的影响

Fig. 2 The effect of thermal decomposition process on resistance of ATO

从图 2 中的 1#, 2#, 3#, 4# 热分解工艺的电阻率可以看出, 随温度的升高 ATO 电阻率先降低后增大, 在 600℃ 附近, 电阻率较小, 为 $9.6 \Omega \cdot \text{cm}$ (2#); 而前驱体先经 600℃ 分解 2h 后再于更高温度下进行进一步热处理 (见图 2 中 5#, 6#, 7#), 得到的 ATO 粉体的电阻率较 1#, 2#, 3# 和 4# 工艺有明显降低, ATO 电阻率随第二步热处理温度的升高也呈现先降低后增大的趋势, 本实验中前驱体在 6# 热处理工艺下得到的电阻率最低, 为 $1.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

分析图 2 中 1#, 2# 可推断: (1) 温度较低时, Sb 难以进行充分的固相扩散, 影响了固相掺杂反应和分布均匀性; (2) 温度较低时, Sb^{5+} 浓度低, 因而导电载流子浓度低; (3) 温度低 ATO 结晶度差, 加强了载流子迁移的阻碍和散射作用。所以分解温度较低时 ATO 粉体的电阻率较大。同时发现, 前驱体在 700℃ 和 800℃ 下热分解 (3#, 4#) 得到 ATO 的电阻率反而高于 600℃ (2#) 的电阻率, 经过分析发现, 这是因为前驱体在高于 600℃ 下分解, 部分 SnO 和 SnO_2 被 CO 还原为 Sn 的缘故 (SnO , SnO_2 和 CO 由前驱体分解产生), Sn 的含量随温度和 CO 浓度的升高而增多。 Sn 的析出导致粉体结块, 而且影响铟的分布, 从而使电阻率升高。而前驱体经 600℃ 分解 2h 后, 再于另一台马弗炉中进行更高温度的热处理, 一定程度上解决了上述问题, 因而电阻率明显下降 (见 5#, 6#, 7#)。而当第二步热处理温度过高时, 粉体的电阻变大 (见图 2 中 7#),

可能是因为 Sb^{5+} 稳定性降低, 并逐渐向 Sb^{3+} 转变, 导致粉体中导电载流子浓度下降, 使导电性能降低^[12]。

2.3 分解产物物相检测

图 3 是前驱体分别在不同热分解工艺下所得产物的 XRD 谱。图 3 中, 曲线 a 的前驱体掺铟量为 0%; b, c, d 的名义掺铟量为 10%。可以看出, 四条衍射曲线衍射峰形和峰位与四方相 SnO_2 的 XRD 谱 (PDF 卡号: 41-1445) 对应, 没有出现其他衍射峰。对比曲线 a 和曲线 b, c, d 发现, 掺铟后并未出现新的物相, 说明铟是以固溶于二氧化锡晶格的形式存在。由于 Sb^{3+} 半径为 0.078nm, Sb^{5+} 半径为 0.062nm, Sn^{4+} 半径为 0.072nm, 所以铟的引入会引起二氧化锡晶格常数的变化, 使衍射峰强度降低, 峰形变宽, 峰位发生微小变化。对比曲线 b, c, d 可看出, 随着热处理温度的升高, 衍射峰越来越尖锐, 峰值逐渐增大, 峰形变窄, 衍射曲线变得更光滑。说明随热处理温度升高, 粉体晶体结构更完善, 固相掺杂效果更好。

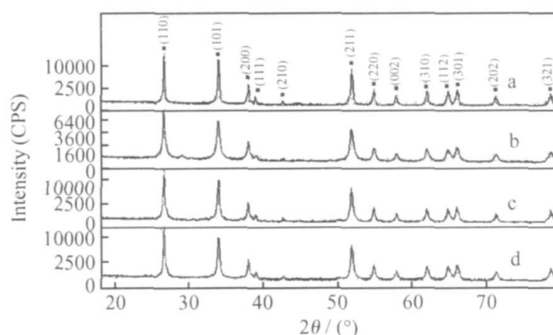


图 3 前驱体在不同热分解工艺下所得产物的 XRD 谱

(a) 600℃ 下分解 1h (Sb_2O_3 : 0%); (b) 1# 工艺 (Sb_2O_3 : 10%); (c) 2# 工艺 (Sb_2O_3 : 10%); (d) 6# 工艺 (Sb_2O_3 : 10%)

Fig. 3 XRD patterns of products decomposed by precursors in different thermal decomposition processes

(a) 600℃ for 1h (Sb_2O_3 : 0%); (b) 1# (Sb_2O_3 : 10%); (c) 2# (Sb_2O_3 : 10%); (d) 6# (Sb_2O_3 : 10%)

2.4 热处理时间对 ATO 电阻率的影响

图 4 是名义掺铟 10% 的前驱体在 600℃ 下热分解 2h 后再于 900℃ 下恒温不同时间得到的 ATO 的压片电阻率曲线图。

由图 4 可知, 在 900℃ 热处理阶段, 随着时间的延长电阻率先是以较快速度降低, 当时间达到 2h 左右电阻率趋于稳定; 再进一步延长时间, 电阻率基本不变。

2.5 pH 值对电阻率的影响

图 5 为 6# 热处理工艺下得到的名义掺铟 10% ATO 的电阻率随 pH 值变化曲线图。实验中, 为减少杂质进入, 在配料时加入一定量 NH_4HCO_3 来降低反

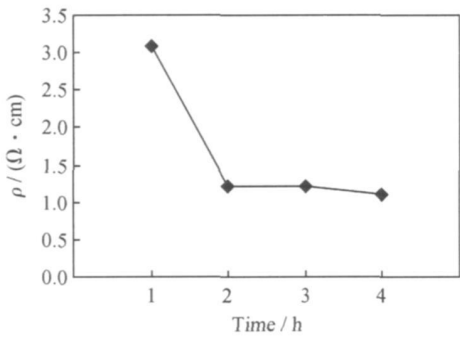


图 4 热分解时间对电阻率的影响

Fig. 4 The effect of decomposition time on resistance of ATO

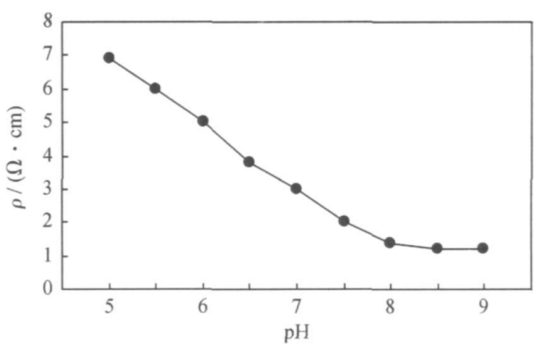


图 5 pH 对 ATO 电阻的影响

Fig.5 The effect of pH on resistance of ATO

应体系的酸度, 使反应体系 pH 为 5.0 左右, 然后在球磨反应后期加氨水继续调节 pH。

从图 5 可以看出: 电阻率随 pH 值的增加呈现减小的趋势, 当 pH 达到 8.5 左右电阻率基本恒定。分析得出: 随 pH 值的增大, 反应进行得更彻底, 且反应速度加快, 铈、锡草酸盐的形核速率增大; 因反应过程

是在近固态下进行, 所以产物的扩散和长大速度受到很大限制, 使得前驱体变细, 从而使掺杂均匀度有所提高, 最终导致 ATO 电阻下降。

2.6 分解产物 SEM 形貌观察

图 6 是名义掺铈 10% 的前驱体在不同热处理工艺下所得产物的扫描电镜(SEM) 形貌图。

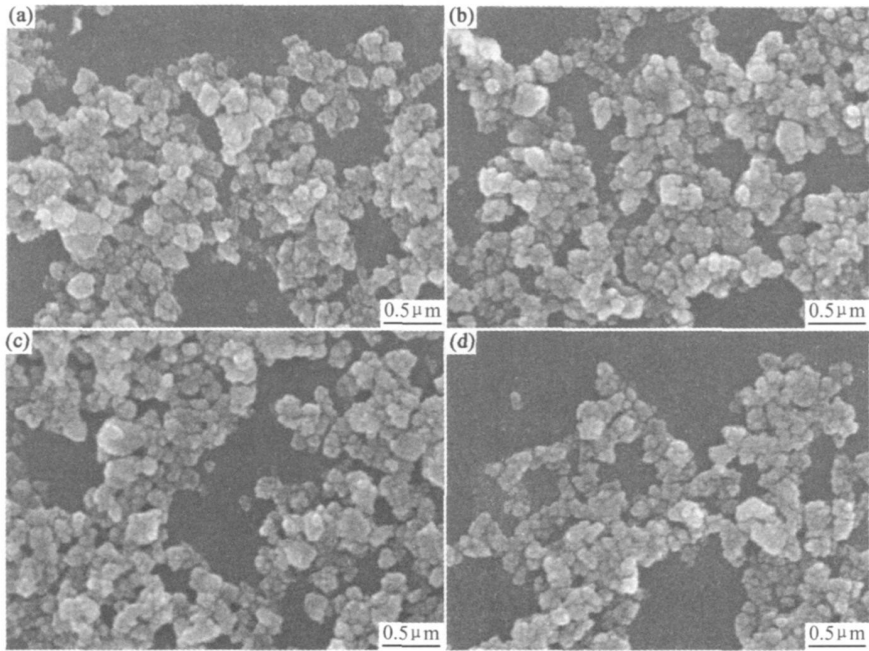


图 6 前驱体在不同热分解工艺下所得产物的 SEM 形貌图 (a) 1# ; (b) 2# ; (c) 5# ; (d) 6#

Fig. 6 SEM morphologies of products decomposed by precursor in different decomposition processes

(a) 1# ; (b) 2# ; (c) 5# ; (d) 6#

从图 6 可看出, 不同热分解工艺下的分解产物基本上呈球形或仿球形, 粒径达到纳米级别, 约为 80nm, 且分布较均匀。可以推断: 热处理温度对掺铈二氧化锡粒度的影响不明显。这是由于铈在晶界附近的浓度相对较高, 增加了表面扩散势垒, 阻碍了二氧化锡晶粒的团聚和长大^[13], 从而可降低温度对粒度的影

响, 起到细化晶粒的作用。

3 结论

(1) 固体反应物在球磨过程中, 因受磨球的研磨、搅拌和混合而发生一系列化学反应, 各原子(团)重新

组合形成新物质,而这一反应过程是在半固态下进行,有利于制备出掺杂均匀的超细前驱体。

(2) 反应体系 pH、掺杂量、热分解温度和时间对 ATO 的导电性能有重要影响。本实验中,球磨反应体系 pH 为 8.5 左右、掺杂量为 10% 的前驱体在 600℃ 下热分解 2h 后再于 900℃ 下恒温 2h,得到了浅蓝色的纳米 ATO 粉体,其压片电阻率为 $1.2\Omega \cdot \text{cm}$ 。

参考文献

- [1] 沈茹娟,贾殿赠,梁凯,等. 纳米氧化锌的固相合成及其气敏特性[J]. 无机化学学报, 2000, 16(6): 906–909.
- [2] 贾殿赠,曹亚丽,刘浪,等. 氢氧化钴纳米棒的室温固相化学合成及其表征[J]. 无机化学学报, 2005, 21(4): 535–537.
- [3] 姜伟,王英会,杨毅,等. 低热固相反应法制备 CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 和 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粉体研究[J]. 中国粉体技术, 2006, (6): 1–4.
- [4] MARCEL M, HEGDE M S, ROUGIER A, et al. Electrochemical properties of antimony tin oxide (ATO) thin films synthesized by pulsed laser deposition [J]. Electrochimica Acta, 2001, 46: 2097–2104.
- [5] SANTOS-PENA J, BROUSSE T. Antimony doping effecting on the electrochemical behavior of SnO_2 thin film electrodes [J]. J Power Sources, 2001, 97: 232–236.
- [6] 胡万丽. ATO 抗静电纳米材料及其在织物上的应用[J]. 国外丝绸, 2007, (1): 27–29.
- [7] SUN K, BROWNING N D. Correlated atomic resolution micros-

copy and spectroscopy studies of $\text{Sn}(\text{Sb})\text{O}_2$ nanophase catalysts [J]. J Catalysis, 2002, 205: 266–269.

- [8] 李雄平,吴介达,韩传有. 掺锑二氧化锡(ATO)导电粉体的制备与表征[J]. 化学世界, 2006, (4): 196–198.
- [9] 江名喜,杨天足,楚广,等. 水热法合成纳米 ATO 粉末的研究[J]. 湖南科技大学学报, 2005, 20(3): 71–74.
- [10] GOEBBERT C, AEGERTER M A, BURGARD D, et al. Ultrafiltration conducting membranes and coating from redispersable, nanoscaled crystalline $\text{SnO}_2 \cdot \text{Sb}$ particles [J]. J Mater Chem, 1999, 9: 253–258.
- [11] KURZ A, BRAKECHA K, PUETZ J, et al. Strategies for novel transparent conducting sol-gel oxide coatings [J]. Thin Solid Films, 2006, 502: 212–218.
- [12] 秦长勇,罗美芳,古宏晨,等. 制备工艺对 ATO 超细粉体导电性能的影响[J]. 华东理工大学学报, 2001, 27(3): 261–264.
- [13] 李青山,张金朝,宋鹏,等. 锑掺杂浓度对二氧化锡微粉的影响[J]. 无机材料学报, 2002, 17(6): 1283–1288.

收稿日期: 2008-10-07; 修订日期: 2009-07-28

作者简介: 王朝华(1978—), 男, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料, 联系地址: 成都市一环路南一段 24 号四川大学材料科学与工程学院(610064), E-mail: wchh2006@163.com

通讯作者: 朱达川, 男, 博士, 教授, 主要从事金属材料和纳米材料的研究, 联系地址: 成都市一环路南一段 24 号四川大学材料科学与工程学院(610064), E-mail: zdc89@163.com

(上接第 41 页)

参考文献

- [1] 朱世杰,杨卿,白小波,等. 亚快速凝固 $\text{Mg}_{72}\text{Zn}_{13}\text{Y}(\text{-Zr})$ 合金的组织演化及凝固动力学[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(7): 1157–1162.
- [2] BAE D H, KIM Y, KIM I J. Thermally stable quasicrystalline phase in a superplastic Mg-Zn-Y-Zr alloy [J]. Materials Letters, 2006, 60: 2190–2193.
- [3] ZHAO Dong-shan, TANG Ya-li, LUO Zhi-ping. The face-centered icosahedral quasicrystalline phase in Mg-Zn-Y-Zr alloys [J]. Materials Letters, 1995, 23: 277–281.
- [4] ZHANG Ying-bo, YU Si-rong, SONG Yu-lai, et al. Microstructures and mechanical properties of quasicrystal reinforced Mg matrix composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 464: 575–579.
- [5] 徐春杰,郭学锋,郑水云,等. 往复挤压高韧 Mg-Zn-Y 合金[J]. 材料工程, 2007, (7): 16–20.
- [6] SINGH ALOK, NAKAMURA M, WATANABE M, et al. Quasicrystal strengthened Mg-Zn-Y alloys by extrusion [J]. Scripta Materialia, 2003, 49: 417–422.
- [7] SMITH W F. Structure and Properties of Engineering Alloys [M]. New York: McGraw-Hill, 1993.

[8] 陈振华. 镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

- [9] XU D K, TANG W N, LIU L. Effect of Y concentration on the microstructure and mechanical properties of as cast Mg-Zn-Y-Zr alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 432: 129–134.
- [10] TAKAYAMA S. Amorphous structures and their formation and stability [J]. Journal of Materials Science, 1976, 11: 164–185.
- [11] 杨世铭,陶文铨. 传热学[M]. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1998.
- [12] WANG Xiao-jun, CHEN Xue-ding, XIA Tian-dong, et al. Influencing factors and estimation of the cooling rate within an amorphous ribbon [J]. Intermetallics, 2004, 12: 1233–1237.

基金项目: 国家自然科学基金(10502025); 江苏省高校自然科学基金(05KJB1300421); 南京工业大学引进人才科研启动基金项目(51303021)

收稿日期: 2008-12-25; 修订日期: 2009-08-11

作者简介: 刘广(1977—), 男, 博士研究生, 主要从事新型合金材料, 凝固技术研究, 联系地址: 江苏南京市新模范马路 5 号南京工业大学材料学院(210009), E-mail: liuguangngd@gmail.com

通讯作者: 张振忠(1964—), 副教授, 研究方向为金属纳米与非晶材料, 凝固技术与新型材料, 联系地址: 江苏南京市新模范马路 5 号南京工业大学材料学院(210009), E-mail: njutzhangzz@126.com