

## 准单分散 $\text{SnO}_2$ 微球的微波溶剂热合成

朱振峰, 王小枫, 刘 辉, 刘佃光

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710021)

**摘 要:** 以聚乙二醇(PEG,  $M_n=6000$ )为模板剂, 结晶四氯化锡( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )和尿素为原料, 采用微波溶剂热法在  $180^\circ\text{C}$ 、添加  $0.12\text{ mmol}$  PEG 的条件下制备出了单分散性良好的  $\text{SnO}_2$  微球. 通过 XRD、SEM、TEM 和 FT-IR 等分析手段对产物进行表征, 并结合光致发光(PL)谱研究了产物的发光性能. 结果表明:  $\text{SnO}_2$  微球是由大量细小晶粒堆积而成的, 微球直径约  $1.3\text{ }\mu\text{m}$ . 经  $400^\circ\text{C}$  煅烧  $2\text{ h}$  后, 微球表面致密光滑且直径未发生明显变化. FT-IR 谱图中  $550\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰应为表面结构改变引起的表面振动模式. PL 谱表明煅烧前  $\text{SnO}_2$  微球在  $320\sim 450\text{ nm}$  处具有宽而强的发射带, 煅烧后发射带强度大幅下降, 说明产物的晶格缺陷对近带边发射有重要影响.

**关 键 词:** 二氧化锡; 准单分散; 聚乙二醇; 微波溶剂热法

中图分类号: TB383

文献标识码: A

## Synthesis of Quasi-monodispersed $\text{SnO}_2$ Microspheres via Microwave Solvothermal Method

ZHU Zhen-Feng, WANG Xiao-Feng, LIU Hui, LIU Dian-Guang

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Quasi-monodispersed  $\text{SnO}_2$  microspheres were successfully prepared by microwave solvothermal method at  $180^\circ\text{C}$  for  $30\text{ min}$ , using PEG-6000 ( $0.12\text{ mmol}$ ) as template,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and urea as raw materials. The as-prepared samples were characterized by XRD, SEM, TEM, and FT-IR. Furthermore, the photoluminescence (PL) property of the products were investigated by PL spectroscopy. The results show that the  $\text{SnO}_2$  microspheres with diameter about  $1.3\text{ }\mu\text{m}$  are self-assembled by nanocrystals. The surface of microspheres is smooth and their morphology is well preserved after calcined at  $400^\circ\text{C}$  for  $2\text{ h}$ . The peak at  $550\text{ cm}^{-1}$  in FT-IR spectra may belong to the surface vibration mode, which due to the surface structure changes of the samples. A strong and broad band ( $320\sim 450\text{ nm}$ ) is exhibited in the PL spectra for uncalcined product. However, the intensity of emitting band is greatly decreased after calcination, which proves that the lattice defects of the products are of great importance to the near band edge emission.

**Key words:** tin oxide; quasi-monodispersed; poly(ethylene glycol); microwave solvothermal method

随着市场对短波长发光器件需求的增大, 人们越来越关注宽禁带半导体发光材料的应用.  $\text{SnO}_2$  是一种性能优异的 n 型半导体材料, 具有较宽的带隙 ( $3.65\text{ eV}$ ) 和独特的光学、光电学及气敏特性, 被广

泛地应用于太阳能电池、气敏元件、透明导电膜、储锂材料等领域<sup>[1]</sup>. 迄今为止,  $\text{SnO}_2$  纳米结构如纳米带<sup>[2]</sup>、纳米线<sup>[3]</sup>、纳米棒<sup>[4]</sup>、纳米管<sup>[5]</sup>和自组装微球<sup>[6-8]</sup>等已有文献报道. 赵娜等<sup>[9]</sup>以  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和

收稿日期: 2011-04-01; 收到修改稿日期: 2011-05-15

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(20096125110001); 陕西科技大学研究生创新基金

Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20096125110001); Research Foundation of ShaanXi University of Science and Technology

作者简介: 朱振峰(1963-), 男, 教授. E-mail: zhuzf@sust.edu.cn

乙二醇为原料,采用溶剂热法合成出 40 nm 的  $\text{SnO}_2$  纳米粒子,并在 340 nm 处观测到强的紫外激子发射峰. Zhang 等<sup>[10]</sup>以  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaOH}$  为原料,采用微波溶剂热法制备出了由纳米晶自组装形成的  $\text{SnO}_2$  纳米球,粒径在 200~400 nm,且分散性较好.

本研究以结晶四氯化锡、尿素为原料,四氢呋喃、无水乙醇、去离子水为混合溶剂,聚乙二醇为模板剂,采用微波溶剂热法快速合成了具有均一形貌的  $\text{SnO}_2$  微球. 实验研究了反应温度和 PEG 添加量对产物微观形貌的影响,并对其光致发光性能进行了探讨.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

结晶四氯化锡( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , AR, 北京奇松生物科技有限公司); 尿素(AR)和聚乙二醇-6000(Poly ethylene glycols(PEG)-6000, Mn=6000, AR)均购于天津市福晨化学试剂厂; 四氢呋喃(THF, AR, 天津市富宇精细化工有限公司); 无水乙醇(AR, 西安化学试剂厂); 实验用水均为去离子水.

### 1.2 制备方法

2.0 mmol 的  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  与 10.0 mmol 的尿素溶于 60 mL 的无水乙醇与四氢呋喃比为 1:1 的混合溶剂中,得到溶液 A. 再取 0.12 mmol PEG-6000 溶于 20 mL 无水乙醇、20 mL 四氢呋喃和 10 mL 去离子水的混合溶剂中,搅拌至透明,得到溶液 B. 将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中并持续搅拌 30 min, 然后超声分散 10 min(50 kHz). 最后将混合溶液转入 100 mL 带聚四氟乙烯内衬的水热釜中(填充比为 55%), 在微波消解仪(MDS-8, 上海新仪微波化学科技有限公司)中 180℃ 条件下反应 30 min. 反应结束后自然冷却至室温,收集沉淀产物并用去离子水和无水乙醇离心洗涤 5~10 次,置于真空干燥箱中 60℃ 干燥 8 h, 将上述粉体在马弗炉中 400℃ 煅烧 2 h 后自然冷却至室温即得最终产物.

### 1.3 产物表征

使用日本 Rigaku 的 D/max-2200 型 X 射线衍射仪对产物的晶相组成等进行测试( $\text{CuK}\alpha$  辐射,  $\lambda=0.15418$  nm); 采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM), JSM-3010 型透射电子显微镜(TEM)观察产物的形貌和结构; 由布鲁克公司的 VERTEX-70 型红外光谱仪测定产物的傅里叶转换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR); 由

日立 F-4600 荧光分光光度测量仪测量产物的发光性能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{SnO}_2$ 微球的 XRD 分析

图 1 曲线(a)和(b)分别为 180℃ 反应 30 min 所制备的产物及经 400℃ 煅烧 2 h 后产物的 XRD 图谱, 图中所有衍射峰均与  $\text{SnO}_2$  标准卡片(JCPDS 41-1445)相对应, 属于四方金红石结构, 没有出现其它杂质峰. XRD 图谱显示未煅烧产物的衍射峰强度较低, 半高宽较大, 表明产物结晶性不好. 另外, 晶粒尺寸纳米化也是引起衍射峰宽化的原因之一. 经 400℃ 煅烧后, 产物的衍射峰强度增加、峰形变窄, 表明产物晶化程度有所提高<sup>[11]</sup>. 根据 Scherrer 公式计算出煅烧前后产物的晶粒尺寸分别为 7.8 和 9.3 nm.

### 2.2 $\text{SnO}_2$ 微球的 SEM 分析

图 2 为 180℃ 反应 30 min 后经 400℃ 煅烧 2 h 所制备产物的 SEM 照片, 从图中可以看出产物成规则球形且粒径分布较窄. 粒径分布图显示微球平均直径约 1.3  $\mu\text{m}$ (图 2(a)插图). 高倍 SEM 分析(图 2(d))显示微球表面致密光滑, 这是因为微球是由极细小颗粒紧密堆积而成的, 表面颗粒烧结晶化并脱除了大部分吸附水和残留有机物. 煅烧前后微球直径并未发生明显变化.

### 2.3 $\text{SnO}_2$ 微球的 TEM 分析

图 3 为 180℃ 反应 30 min 后经 400℃ 煅烧 2 h 后  $\text{SnO}_2$  微球局部的 TEM 照片及其选区电子衍射图谱(SAED). 从 TEM 照片上可以清楚地看到  $\text{SnO}_2$  微球是由大量细小的晶粒堆积起来的, 晶粒排列紧密无空隙, 这与 SEM 分析结果相吻合. SAED 分析呈

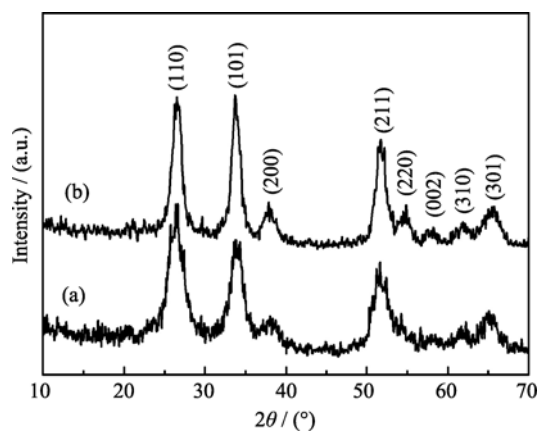


图 1 经 180℃ 反应 30 min 所得产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the products prepared by microwave solvothermal method at 180℃ for 30 min  
(a) Uncalcined; (b) Calcined at 400℃ for 2 h

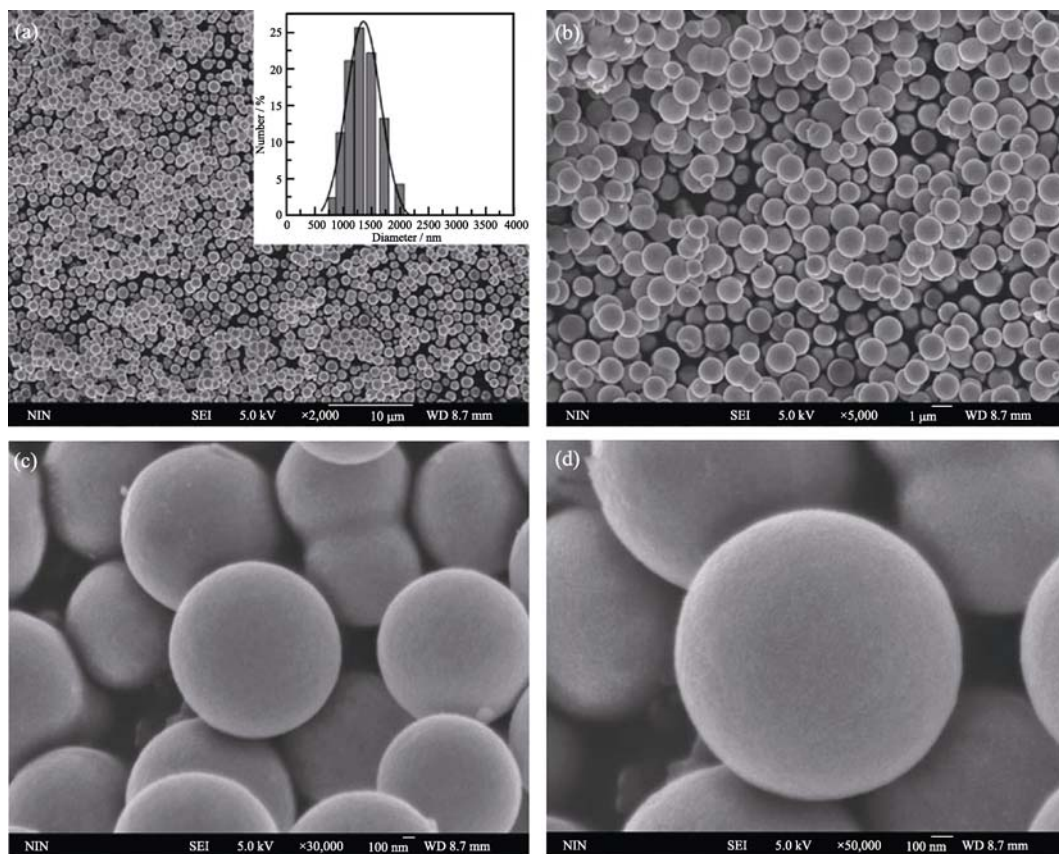


图 2 180℃反应 30 min 并经 400℃煅烧 2 h 所得产物不同倍数的 SEM 照片

Fig. 2 Different magnification SEM images of the products prepared by microwave solvothermal method at 180℃ for 30 min and calcined at 400℃ for 2 h

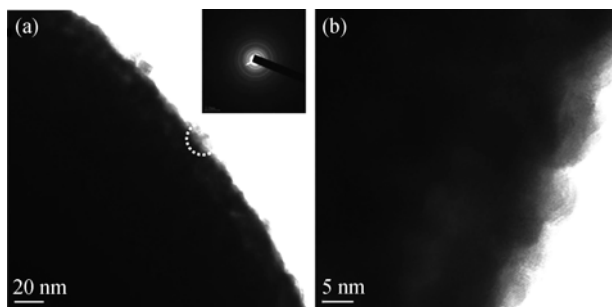


图 3 180℃反应 30 min 并经 400℃煅烧 2 h 所得产物的 TEM 图及 SAED 图(插图)

Fig. 3 TEM images and SAED pattern (inset) of the products prepared by microwave solvothermal method at 180℃ for 30 min and calcined at 400℃ for 2 h

现出多晶衍射环, 说明产物具有多晶属性. 图 3(b)显示微球表面晶粒有较清晰的晶格条纹, 说明煅烧后产物的结晶性较好.

#### 2.4 $\text{SnO}_2$ 微球的 FT-IR 分析

图 4 曲线(a)和(b)分别为未煅烧和煅烧后产物的 FT-IR 图谱, 从图中可知, 3434  $\text{cm}^{-1}$  处强而宽的吸收峰为羟基的伸缩振动吸收; 1633  $\text{cm}^{-1}$  为物理吸附

水的变形振动吸收; 500~700  $\text{cm}^{-1}$  区域有两个较强的红外吸收峰, 均可以归属为 Sn-O 键的振动带, 其中 650  $\text{cm}^{-1}$  为 Sn-O 键的伸缩振动吸收, 550  $\text{cm}^{-1}$  为 Sn-O-Sn 键的变形振动吸收; 2923  $\text{cm}^{-1}$  和 2852  $\text{cm}^{-1}$  处有 2 个小峰为亚甲基中 C-H 键的伸缩振动吸收, 1405  $\text{cm}^{-1}$  为亚甲基中 C-H 键的变形振动

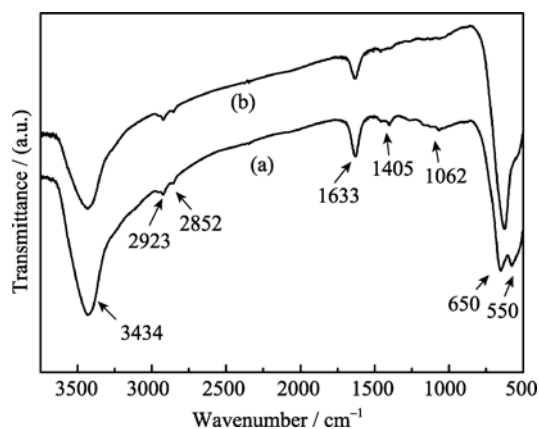


图 4 经 180℃反应 30 min 所得产物的 FT-IR 图谱

Fig. 4 FT-IR spectra of the products prepared by microwave solvothermal method at 180℃ for 30 min (a) Uncalcined; (b) Calcined at 400℃ for 2 h

吸收,  $1062\text{ cm}^{-1}$  为 C-O 键的伸缩振动吸收. 经过多次洗涤, 产物在  $2923$ 、 $2852$ 、 $1405$  以及  $1062\text{ cm}^{-1}$  处仍有残留有机物的吸收峰, 间接证明了 PEG 长链在  $\text{SnO}_2$  微球形成过程中起到的模板作用.  $550\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可能为表面结构改变引起的表面振动模式<sup>[12]</sup>, 如大量羟基的存在, 相邻  $\text{SnO}_2$  分子间可能发生羟基缩合形成桥氧键.

经  $400^\circ\text{C}$  煅烧 2 h 后(图 4(b)曲线), 产物在  $1405$  和  $1062\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰基本消失,  $3430$  和  $1633\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰强度大幅降低, 表明产物经  $400^\circ\text{C}$  煅烧后, 脱除了大部分残留有机物和表面吸附水. 另外,  $\text{SnO}_2$  粉体在  $500\sim 700\text{ cm}^{-1}$  区域的特征吸收峰合并于  $600\text{ cm}^{-1}$  处、峰形窄化. 由于  $\text{SnO}_2$  纳米晶振动吸收峰的频率、吸收强度及吸收峰的宽化程度与粉体的粒径和聚集状态等密切相关, 煅烧使 Sn-O 键的伸缩振动和 Sn-O-Sn 键的变形振动的强度发生变化<sup>[13]</sup>. 高温热处理可使产物晶格畸变率降低、晶体结构趋于完整, 这与 XRD 测试结果相一致.

## 2.5 反应温度对产物微观形貌的影响

实验研究了反应温度对产物微观形貌的影响, 图 5(a)、(b)和(c)分别为  $140^\circ\text{C}$ 、 $160^\circ\text{C}$  和  $180^\circ\text{C}$  条件下反应 30 min 所得粉体经  $400^\circ\text{C}$  煅烧后的 SEM 照片. 从图 5 可以看出, 当反应温度为  $140^\circ\text{C}$  时, 颗粒的形貌不规则且表面粗糙, 这是由于尿素未完全水解造成的. 随着反应温度的升高, 尿素水解速率加快, 颗粒表面粗糙度大幅降低, 粒径分布逐渐窄化. 反应温度达到  $180^\circ\text{C}$  时, 即可得到形貌规则、单分散性良好的  $\text{SnO}_2$  微球.

## 2.6 PEG 添加量对产物微观形貌的影响

在实验过程中发现 PEG 添加量对  $\text{SnO}_2$  微球形貌也有一定影响, 图 6(a)(d)为其它条件均不变而只改变 PEG-6000 浓度时所制备的粉体经煅烧后的 SEM 照片. 从图 6 可以看出, 不加 PEG 时产物成不规则球形, 粒径分布较宽; 加入少量 PEG 后产物即

成规则球形且表面吸附有少量碎渣, 粒径分布变窄 ( $0.7\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ ); 加入  $0.12\text{ mmol}$  PEG 时产物成规则球形且表面光滑无碎渣, 单分散性较好; 当 PEG 添加量达到  $0.16\text{ mmol}$  时, 样品中多球连接体结构数量明显增多. 由此可见, 体系中 PEG 的浓度对  $\text{SnO}_2$  微球的单分散性也有重要影响.

## 2.7 $\text{SnO}_2$ 微球的形成机理分析

PEG 分子在无水条件下常呈锯齿型长链, 当溶于水时 PEG 分子中 C-O-C 链段的氧原子可与水中的  $\text{H}^+$  结合, 转为曲折型长链<sup>[14]</sup>. 长链在超声分散作用下得到舒展并在搅拌过程中自然缠绕形成小球模板, PEG 分子两端的 OH 或长链上结合水的 OH 与体系中的  $\text{OH}^-$  包裹  $\text{Sn}^{4+}$  结合形成  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$  络合物,  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$  不断在小球模板上沉积成核. 随着反应的进行, 晶核聚集形成规则微球, 后脱去 2 个 OH 转为固相  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  颗粒并开始析出. 当 PEG 浓度较低时, 多余的  $\text{Sn}^{4+}$  与体系中的  $\text{OH}^-$  成核并自发聚集形成小颗粒吸附于微球表面(如图 6(b)). 当 PEG 浓度较大时, 多余的 PEG 长链吸附于微球表面, 将相邻微球粘附在一起形成多球连接体结构(如图 6(d)). 在高温高压下,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  颗粒发生脱水反应最终形成  $\text{SnO}_2$  微球.

## 2.8 产物的发光性能表征

在室温条件下, 测试了  $\text{SnO}_2$  微球的光致发光性能, 所用的激发源为 Xe 灯, 激发波长为  $255\text{ nm}$ . 图 7(a)和(b)分别为未煅烧和煅烧后产物的光致发光图谱, 煅烧前后发射峰的位置未发生移动, 但发射峰的强度发生了明显变化. 未煅烧产物在  $357$  和  $370\text{ nm}$  附近有两个强的近紫外激子发射峰,  $383$  和  $399\text{ nm}$  附近有两个强的紫光发射峰,  $420$ 、 $439$ 、 $452$  和  $470\text{ nm}$  附近有四个蓝光发射峰. 经  $400^\circ\text{C}$  煅烧 2 h 后, 产物在  $320\sim 450\text{ nm}$  的发射带强度大幅降低, 说明  $\text{SnO}_2$  微球的晶格缺陷对近带边发射峰有很重要的影响. 一般认为,  $420$  和  $439\text{ nm}$  处的蓝光发射峰

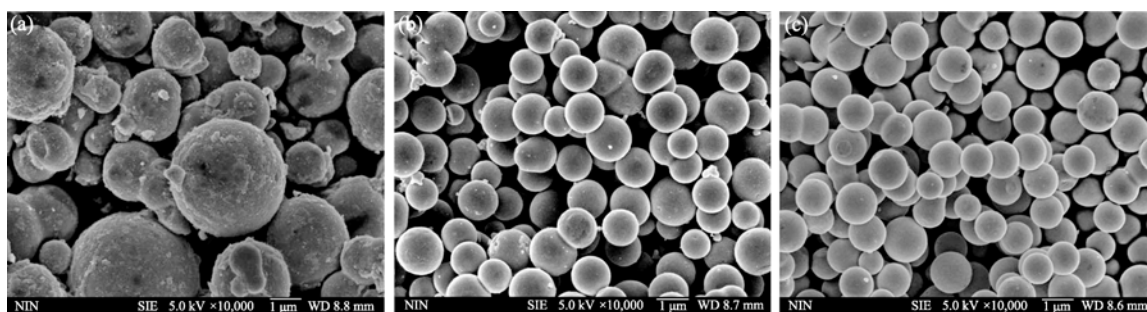


图 5 不同反应温度下反应 30 min 并经  $400^\circ\text{C}$  煅烧后产物的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the products prepared by microwave solvothermal method at different temperatures for 30 min and calcined at  $400^\circ\text{C}$  for 2 h

(a)  $140^\circ\text{C}$ ; (b)  $160^\circ\text{C}$ ; (c)  $180^\circ\text{C}$

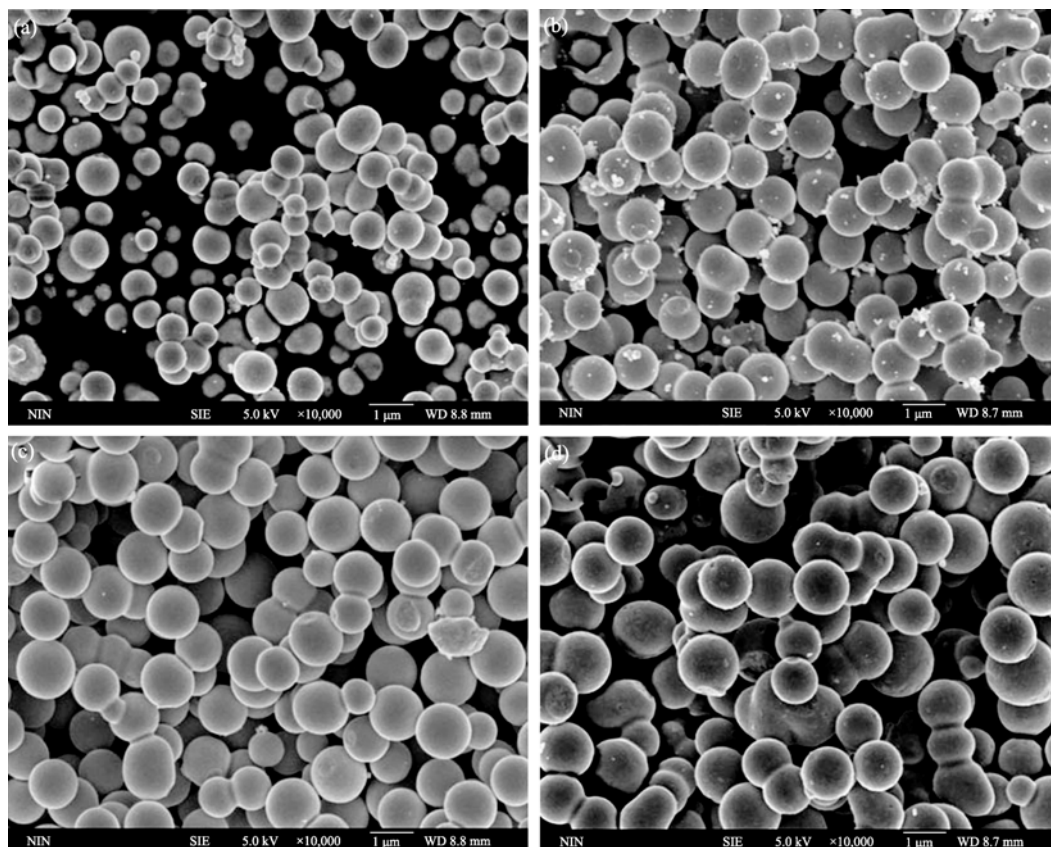


图6 不同 PEG-6000 添加量所制备产物的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of the products added with different amounts of PEG-6000

(a) 0 mmol; (b) 0.06 mmol; (c) 0.12 mmol; (d) 0.16 mmol

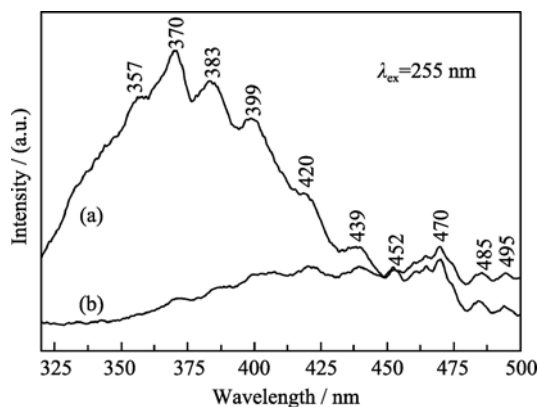


图7 经  $180^\circ\text{C}$  反应 30 min 所得产物的室温光致发光图谱

Fig. 7 Room-temperature photoluminescence spectra of the products prepared by microwave solvothermal method at  $180^\circ\text{C}$  for 30 min

(a) Uncalcined; (b) Calcined at  $400^\circ\text{C}$  for 2 h

与禁带中存在的局域态有关, 纳米材料中的杂质或悬挂键等可以在禁带中形成附加能级, 作为光学吸收中心改变材料的光学性质<sup>[15]</sup>. 在 452 和 470 nm 处的蓝光发射峰在煅烧前后强度未发生明显变化, 这可能是由氧空位等内在缺陷引起的. 另外, 在 485 和 495 nm 处有两个弱发射峰, 在文献[16]中也有报

道, 但其发光机制还有待深入研究.

### 3 结论

1) 采用微波溶剂热法, 在反应温度为  $180^\circ\text{C}$ 、PEG-6000 添加量为 0.12 mmol 的条件下合成了形貌规则、准单分散(约  $1.3\ \mu\text{m}$ )的  $\text{SnO}_2$  微球.

2)  $\text{SnO}_2$  微球是由大量细小晶粒堆积而成的, 晶粒尺寸约 9.3 nm; 微球表面致密光滑, 煅烧前后直径未发生明显变化.

3) FT-IR 图谱中  $550\ \text{cm}^{-1}$  处吸收峰应为表面结构改变引起的表面振动模式; 产物在  $400^\circ\text{C}$  煅烧后即可脱除大部分残留有机物和表面吸附水.

4) 反应温度和 PEG 添加量是合成单分散氧化锡微球的关键控制因素; PL 谱表明煅烧前  $\text{SnO}_2$  微球在 320~450 nm 处具有宽而强的发射带, 但煅烧后发射带强度大幅下降, 说明产物的晶格缺陷对近带边发射有重要影响.

### 参考文献:

- [1] Guo Y Q, Li Y, Tan R Q, *et al.* Synthesis of  $\text{SnO}_2$  hollow micro-

- spheres with core-shell structures through a facile template-free hydrothermal method. *Mat. Sci. Eng. B*, 2010, **171(1/2/3)**: 20–24.
- [2] NI Zi-Feng, YING Peng-Zhan, LUO Yong, *et al.* Synthesis and characterization of SnO<sub>2</sub> nanobelts by carbothermal reduction of SnO<sub>2</sub> powder. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22(4)**: 609–612.
- [3] Kim W S, Kim D, Choi K J, *et al.* Epitaxial directional growth of tin oxide (101) nanowires on titania (101) substrate. *Cryst Growth Des.*, 2010, **10(11)**: 4746–4751.
- [4] Zhou X M, Fu W Y, Yang H, *et al.* Synthesis and ethanol-sensing properties of flowerlike SnO<sub>2</sub> nanorods bundles by poly(ethylene glycol)-assisted hydrothermal process. *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **124(1)**: 614–618.
- [5] Liu Y, Dong J, Liu M, *et al.* Well-aligned “nano-box-beams” of SnO<sub>2</sub>. *Adv. Mater.*, 2004, **16(4)**: 353–356.
- [6] Demir-Cakan R, Hu Y S, Antonietti M, *et al.* Facile one-pot synthesis of mesoporous SnO<sub>2</sub> microspheres via nanoparticles assembly and lithium storage properties. *Chem. Mater.*, 2008, **20**: 1227–1229.
- [7] Tatsuda N, Nakaamura T, Yamamoto D, *et al.* Synthesis of highly monodispersed mesoporous tin oxide spheres. *Chem. Mater.*, 2009, **21**: 5252–5257.
- [8] Ho S Y, Wong A S W, Ho G W, *et al.* Controllable porosity of monodispersed tin oxide nanospheres via an additive-free chemical rout. *Cryst. Growth. Des.*, 2009, **9(2)**: 732–736.
- [9] 赵娜, 李大光, 赵丰华, 等. SnO<sub>2</sub> 纳米粒子的溶剂热制备及光致发光性质. *精细化工*, 2008, **25(12)**: 1163–1167.
- [10] Zhang L, Zhu Y J, Cao S W, *et al.* SnO<sub>2</sub> and ZnO nanostructured spheres self-assembled by nanocrystals: microwave-assisted preparation and enhancement of photocatalytic activity. *Chem. Lett.*, 2008, **37(9)**: 1002–1003.
- [11] ZHANG Jian-Rong, GAO Lian. Synthesis and characterization of tin oxide nanocrystals for gas sensor applications. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, **20(2)**: 465–469.
- [12] Shi L, Lin H L. Facile fabrication and optical property of hollow SnO<sub>2</sub> spheres and their application in water treatment. *Langmuir*, 2010, **26(24)**: 18718–18722.
- [13] 赵杰, 赵经贵, 高山, 等. 二氧化锡气敏纳米粉体的红外光谱研究. *光散射学报*, 2004, **16(3)**: 234–236.
- [14] Li Z Q, Xiong Y J, Xie Y, *et al.* Selected-control synthesis of ZnO nanowires and nanorods via a PEG-assisted route. *Inorg. Chem.*, 2003, **42(24)**: 8105–8109.
- [15] Kuhnlenz F, Bark-Zollmann S, Stafast H, *et al.* VUV absorption tail changes of fused silica during ArF laser irradiation. *J. Noncryst. Solids*, 2000, **278(1/2/3)**: 115–118.
- [16] Hu J Q, Ma X L, Shang N G, *et al.* Large-scale rapid oxidation synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoribbons. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106(15)**: 3823–3826.