

化学共沉淀法制备镧掺杂纳米 二氧化锡的研究

杨敏鸽¹, 王俊勃^{1,2}, 陈立成¹, 丁秉钧²

(1. 西安工程科技学院, 陕西 西安 710048;

2. 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要:以 SnCl_4 和 La_2O_3 为原料, 采用化学共沉淀法制备掺杂 La 的纳米 SnO_2 , 并对其物相和粒度进行了分析。结果发现采用化学共沉淀法制备 La 掺杂 SnO_2 粉末, 焙烧温度在 400 ~ 650℃ 时, 其晶体结构保持 SnO_2 的四方结构; 750℃ 以上焙烧, 得到 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 和 SnO_2 两相结构。La 元素的掺杂明显抑制 SnO_2 晶粒的长大, 并且随含量的增加抑制 SnO_2 长大的效果更明显。同时掺杂 La 元素使纳米 SnO_2 晶粒的形成与长大对保温时间不敏感, 在 550℃ 焙烧 1 h 与 8 h 晶粒大小只相差 1 nm 左右。

关键词: 纳米二氧化锡; 镧; 氢氧化锡; 化学共沉淀

中图分类号: TQ134; O612.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0179-04

Study of La-doped nanosized SnO_2 by chemical co-precipitation

YANG Min-ge¹, WANG Jun-bo^{1,2}, CHEN Li-cheng¹, DIN Bing-jun²

(1. Xi'an Institute of Science & Technology, Xi'an 710048, China;

2. State Laboratory for Metallic Material Strength, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: La-doped nanosized SnO_2 powders were prepared by the chemical co-precipitation method using SnCl_4 and La_2O_3 as starting material, and the phase and size of La-doped nanosized SnO_2 were studied. Experimental results show that the calcination temperature can affect the production, when the calcination temperature is 400 to 650℃, the SnO_2 crystal has tetragonal lattice structure. Above 750℃, the particles become a two-phase mixture of SnO_2 and $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ crystallites. La doping can efficiently prevent the growing-up of nanosized SnO_2 crystallites, and higher doping concentration is more effective to prevent the growth of nano-particles. After La doping, the calcination time has little influence on crystallite size because the difference is smaller than 1 nm at 550℃ from 1 to 8 h.

Key words: nanosized tin dioxide; La; $\text{Sn}(\text{OH})_4$; chemical co-precipitation

SnO_2 是重要的功能材料, 目前制备纳米 SnO_2 多采用溶胶-凝胶法、化学沉淀法、等离子化学制备法、金属醇盐烃化法、电弧气化合成法液相和气相方法合成^[1-5], 其中溶胶-凝胶法和化学沉淀法得到了广泛应用, 但在制备过程中纳米颗粒易于团聚, 因此研究者在改善纳米晶粒的团聚和长大上进行了大量研究^[5-8], 并指出掺杂物在晶界上的存在, 可以有效阻碍晶粒的长大。掺杂物的存在形式可以有 2 种, 在纳米晶外形成包覆或在纳米晶中形成固溶或化合, 包覆和化合使材料的性质发生了质的变化, 固溶掺杂的掺杂元素不但易于在晶界上存在还可以在晶粒内部存在。因此仅认为掺杂物在晶界上的存在阻碍纳米晶粒长大并不全面, 还需要进一步研究其作用机理。掺杂可以有效抑制纳米氧化物长大, 尤

其是复合掺杂效果更好, 但不利于研究各掺杂元素各自的影响。我国稀土元素丰富, 稀土氧化物是良好的分散剂, 具有较好的稳定性, 笔者以 SnCl_4 和 LaCl_3 为原料, 以水为载体, 采用化学共沉淀法制备单一稀土 La 元素掺杂的 SnO_2 纳米粉末, 探讨稀土元素对纳米晶 SnO_2 团聚长大的影响机理。

1 实验部分

1.1 La 掺杂纳米 SnO_2 粉末制备

试验采用 SnCl_4 和 LaCl_3 为原料, 分别配制 0.1 mol/L 的 SnCl_4 和 LaCl_3 水溶液, 按不同成分所需比例 (Sn/La 摩尔比分别为 1:0.4:1 和 6:5) 取一定量的所配溶液, 加入一定量分散剂, 快速搅拌下缓慢加入氨水, 至 pH = 9 ~ 10, 再搅拌 30 min, 可得到均匀

收稿日期: 2005-12-09

基金项目: 国家自然科学基金(50471033); 陕西省自然科学基金(2004E112); 陕西省教育厅专项科研计划基金(05JK209)资助

作者简介: 杨敏鸽(1964-), 女, 大学, 高级工程师, 主要从事功能材料方面的研究, 029-82330173, yangminge2003@yahoo.com.cn。

分散的 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 和 La/Sn 共沉淀的氢氧化物,将沉淀物用去离子水洗涤、过滤以去除 NH_4^+ 和 Cl^- ,再离心分离,干燥、研磨即可得到 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 和 La/Sn 共沉淀氢氧化物粉体,在一定的温度和保温时间下焙烧 1 h,即可得到不同粒度的 SnO_2 和掺杂 La 元素的 SnO_2 纳米粉体(以下简称 $(\text{SnLa})\text{O}_2$)。

1.2 纳米粉体的分析与测试

将制备的氢氧化物前驱体用 Netzsch STA449C 型差示扫描量热仪进行差热和热重分析(DSC-TG),确定其分解温度和最佳焙烧温度。

将氧化物粉末用 Rigaku D/MAX-3C 型 X 射线衍射仪(XRD)分析粉末结构和粒度,利用 Debye-Scherrer 公式计算粒子的晶粒度,并用 TEM-200CX 型透射电子显微镜(TEM)观察粉末形貌。

2 实验结果与分析

2.1 pH 值对共沉淀反应的影响

当反应物浓度积大于溶度积 K_{sp} 后沉淀析出,析出过程包括形核与核长大 2 个阶段,析出物形核、长大过程与浓度的关系吻合 Lamer 曲线^[9],因此通过控制溶液反应浓度和酸碱度可以有效控制纳米晶核的形成和长大过程。溶液中 Sn^{4+} 和 La^{3+} 起始浓度为 0.1 mol/L 时,沉淀完全时浓度按 10^{-6} mol/L 计算,二者得到沉淀物起始沉淀和沉淀完全的酸碱度为: $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 为 0.25 和 1.5; $\text{La}(\text{OH})_3$ 为 7.82 和 9.67。共沉淀时, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 优先析出,由于掺杂 La 元素的目的是防止 SnO_2 的团聚和长大,因此如果 La 元素沉淀在以 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 为核心的纳米晶上效果会更好,所以沉淀过程采取增加 pH 值的方法,随 pH 值的增加,颗粒的长大及 La 以初生 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 为核心产生并长大。从工业化生产和随后的去除 Cl^- 考虑,pH 值应该保持弱碱性,控制在 9~10,此时得到的 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 粒度和重量较稳定。

2.2 热分析研究

图 1 和图 2 分别为 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 和 La/Sn 氢氧化物的 DSC-TG 曲线。从图 1 可以看出, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 在 70℃ 左右出现吸热效应,失去了未干燥完全的少许水分,在 345.7℃ 出现放热峰,说明 345.7℃ 左右发生了分解反应,配合 TG 曲线(理论应失重 19.05%,实测失重 19.18%)可知 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 此时完全分解为 SnO_2 。

图 2 为 La/Sn 氢氧化物(Sn 与 La 摩尔比分别为 4:1 和 6:5)的 DSC-TG 曲线,在 100℃ 以前的吸热谷为吸附水分的蒸发吸热。348.7℃ 和 354.3℃ 的放热

峰为混杂氢氧化物分解为氧化物的热效应。758.4℃ 和 764.5℃ 的放热峰,TG 曲线上基本无失重,可认为是 La 开始从 SnO_2 结构中脱溶析出并反应形成 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的热效应。934.7℃ 和 905.2℃ 的放热峰为 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 进一步分解得到 La_2O_3 。随 La 含量增加,氢氧化物的分解及 La 脱溶析出的温度略有降低,而 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 进一步分解的温度却升高。

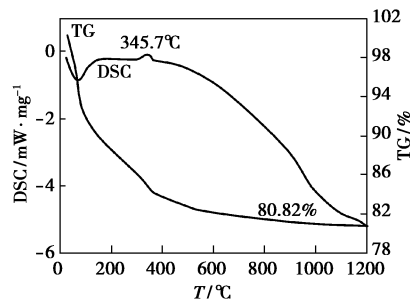
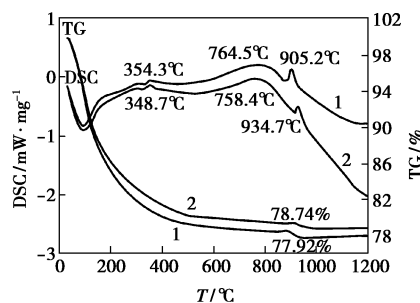


图 1 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 粉末差热分析



1— Sn/La (摩尔比 4:1);2— Sn/La (摩尔比 6:5)

图 2 Sn/La 混合氢氧化物粉末的差热分析

2.3 氧化物的 X 射线衍射分析

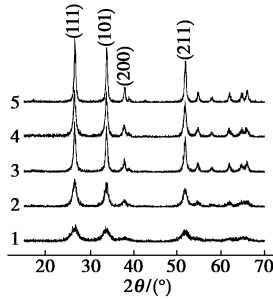
表 1 不同温度下焙烧 1 h 的 La/Sn 混杂氧化物晶体常数 10^{-10}m

温度/ ℃	SnO_2		Sn/La 摩尔比 4:1		Sn/La 摩尔比 6:5			
			主相	第二相	主相	第二相		
	a_0	c_0	a_0	c_0	$a_0 = b_0 = c_0$	a_0	c_0	$a_0 = b_0 = c_0$
400	4.75	3.18	4.70	3.22		4.24	3.53	
550	4.73	3.17	4.65	3.24		4.44	3.43	
650	4.74	3.19	4.67	3.20		4.40	3.52	
750	4.74	3.19	4.75	3.18	10.69	4.75	3.18	
850	4.73	3.18	4.75	3.20	10.74	4.73	3.24	10.72

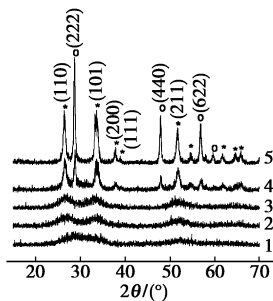
注: SnO_2 标准晶格常数为 $a_0 = b_0 = 4.74 \times 10^{-10}\text{m}$, $c_0 = 3.19 \times 10^{-10}\text{m}$; $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 标准晶格常数为 $a_0 = b_0 = c_0 = 10.702 \times 10^{-10}\text{m}$ 。

对氢氧化物在不同温度下焙烧的粉末进行 X 射线衍射分析(见图 3),图 3 中所得 SnO_2 与 JCPDS 卡片中 21-1250 SnO_2 吻合,为四方晶系,根据晶体

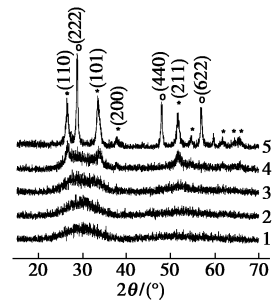
结构按(110)、(101)和(211)晶面间距计算的晶体常数见表 1,利用 Debye-Scherrer 公式计算的晶粒大小变化见图 4,可以看出,随焙烧温度的升高,所得纯氧化物纳米晶粒度长大较快。



(a) 纯 SnO₂



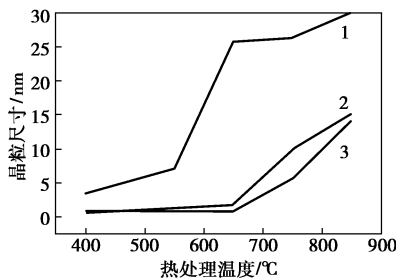
(b) 掺杂 La 的 SnO₂ (Sn/La 摩尔比 14:5)



(c) 掺杂 La 的 SnO₂ (Sn/La 摩尔比 4:5)

1—400℃, 1 h; 2—550℃, 1 h; 3—650℃, 1 h; 4—750℃, 1 h; 5—850℃, 1 h; *—SnO₂; ○—La₂Sn₂O₇

图 3 不同焙烧温度纳米粉 XRD 曲线



1—SnO₂; 2—(SnLa)₂O₂ (Sn/La 摩尔比 4:1);
3—(SnLa)₂O₂ (Sn/La 摩尔比 6:5)

图 4 不同温度下的氧化物晶粒尺寸

图 3(b)和 3(c)是按不同比例混杂 La 元素的氢氧化物在不同温度下焙烧得到的掺杂氧化物的 X 射线衍射图,当焙烧温度在 650℃ 以下时,体系基本为 SnO₂,并以非晶体向晶体转变,未出现 La 元素或其化合物的衍射峰,说明 La 固溶于 SnO₂ 晶体中。当温度在 750℃ 以上时,逐渐析出 La,但并未以 La₂O₃ 的形式出现,而是与 SnO₂ 反应生成 La₂Sn₂O₇。从衍射曲线的变化规律看,La 的含量越高,似乎不利于 La₂Sn₂O₇ 的生成,这与脱溶析出的基本规律不符,在 750℃ 时,图 3(c)中未见 La₂Sn₂O₇ 的衍射峰,SnO₂ 的衍射峰也还呈现为非晶包,说明 La 的增加,主要强烈阻碍了 SnO₂ 由非晶体向晶体的转变,一旦晶体形成,并达到一个临界尺寸值,La 便开始脱溶析出,并反应生成 La₂Sn₂O₇,其对纳米晶晶粒长大的阻碍作用消失,晶粒将迅速长大。

表 1 是不同条件下氧化物的晶格常数,随着温度的升高,晶粒长大,晶格缺陷减少,晶粒规整度增加,晶格常数应有减小的趋势,但这种规律不明显,这说明 La 原子在 SnO₂ 晶格中的存在形式为占据 Sn 原子结点位置,形成 (SnLa)₂O₂ 氧化物而非溶入 SnO₂ 晶格间隙或形成化合物。当温度升高到 750℃ 后,La 原子则和 SnO₂ 发生化学反应形成 La₂Sn₂O₇,与图 2 差热曲线中 750℃ 左右形成的放热峰基本吻合。

图 4 是 Debye-Scherrer 公式计算的不同条件晶粒大小的变化规律,可看出 La 原子的掺杂明显抑制 SnO₂ 晶粒的长大,并且随 La 原子含量的增加,抑制 SnO₂ 长大的效果更明显。文献[6]认为这主要是 La 原子虽然固溶于 SnO₂ 中,但在纳米晶晶界上分布密度较大,增加了晶粒表面的扩散势垒,阻碍晶粒表面的扩散,从而阻碍晶粒的长大,笔者认为扩散势垒是一种影响因素,而另一方面,纳米晶的生长过程首先是晶粒之间的团聚,然后经过晶粒间的旋转调整位相,最后通过晶界的运动长大,当 La 元素加入后,改变了晶粒表面不饱和键存在形式,使晶粒表面趋于稳定,有效阻碍晶粒的团聚,加上 La 元素置换了 Sn 原子的晶格结点,引起晶格畸变,进一步强烈阻碍晶粒的长大。

图 5 为不同氢氧化物在 550℃ 下不同保温时间焙烧的 X 射线衍射曲线,从曲线可以看出,纯 SnO₂ 随保温时间的延长,衍射峰尖锐化比掺杂的快。加入 La 元素较少的 (SnLa)₂O₂ 衍射曲线在保温 3 h 以前为非晶包,超过 3 h 后非晶包分化,出现 SnO₂ (110)和(101) 2 个典型晶面的衍射峰,开始从非晶

向纳米晶转变, 而含 La 元素较多的 (SnLa)₂O₇ 保温 8 h 后衍射曲线仍然是非晶包。从图 5 中可以明显看出在 550℃ 下保温时, La 对 SnO₂ 纳米尺寸的增大阻碍效果较好, 且掺杂含量越多, 阻碍效果越好。图 6 是 550℃ 不同时间保温的纳米粒度变化曲线, 从其中也可得到进一步证实。

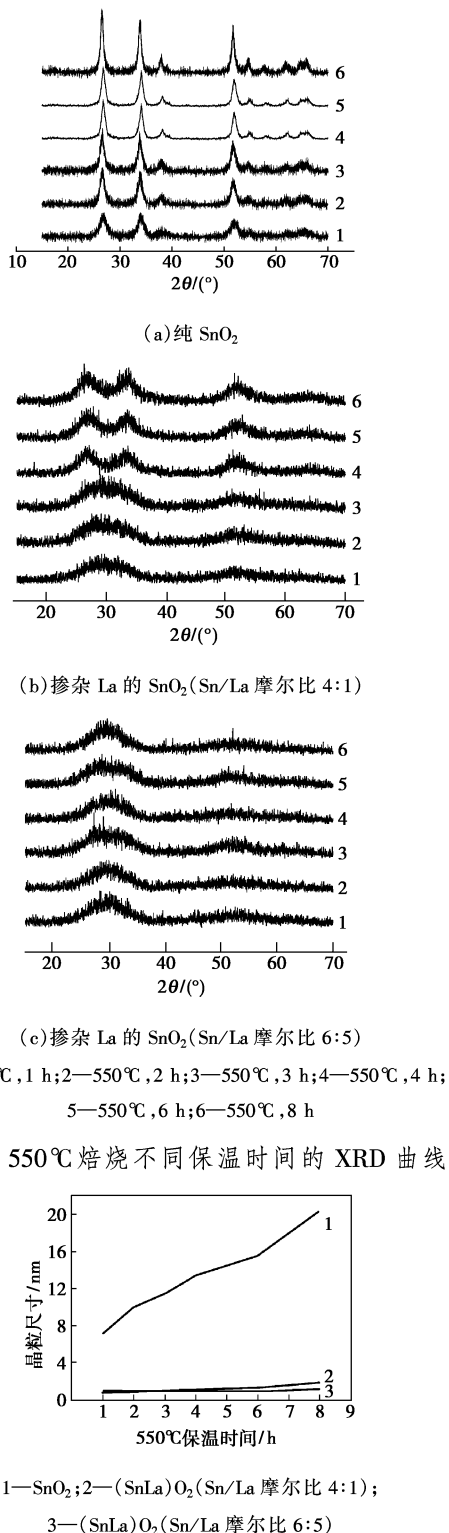
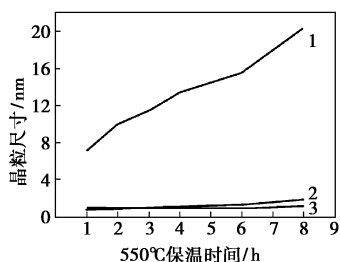


图 6 550℃ 焙烧不同保温时间的氧化物晶粒尺寸



2.4 粉体的透射电镜分析

纳米氧化物粉末的 TEM 形貌如图 7 所示。从图中可以看出纳米颗粒呈近球形, 组织均匀、细小。400℃ 焙烧的纯 SnO₂ 在 5 ~ 10 nm, 550℃ 时在 10 ~ 20 nm; 而掺杂 La 后的 SnO₂ 颗粒尺寸分别小于 10 nm 和 15 nm, 可见掺杂起到了阻碍晶粒长大的作用。

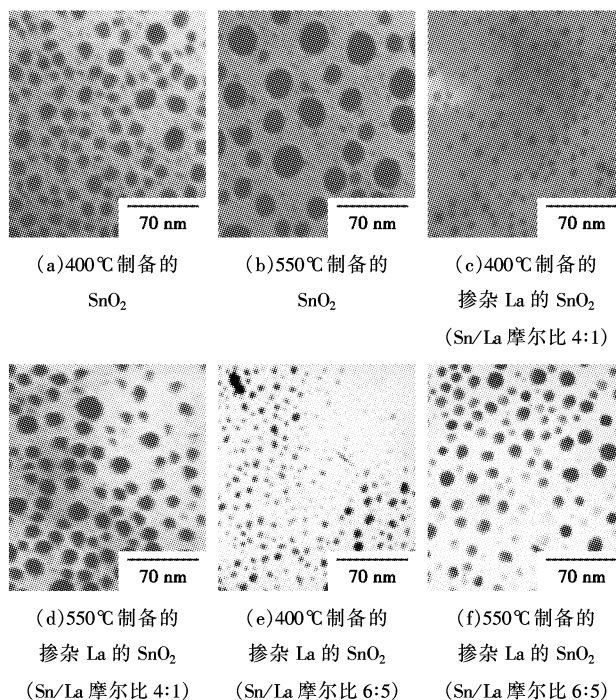


图 7 氧化物粉末的 TEM 形貌

3 结语

采用化学共沉淀法制备 La 掺杂 SnO₂ 粉末, 焙烧温度在 400℃ ~ 650℃ 时, 其晶体结构保持 SnO₂ 的四方结构, 750℃ 以上焙烧, 得到 La₂Sn₂O₇ 和 SnO₂ 两相结构。La 元素的掺杂明显抑制 SnO₂ 晶粒的长大, 并且随含量的增加抑制 SnO₂ 长大的效果更明显。掺杂 La 元素使纳米 SnO₂ 晶粒的形成与长大对保温时间不敏感, 在 550℃ 焙烧 1 h 与 8 h 晶粒大小只相差 1 nm 左右。

参考文献

[1] Yang Huaming, Ao Weiqin, Cao Jianhong, *et al.* Preparation technology and applications of nanosized tin oxide powder[J]. Materials Review, 2003, 17(5): 36 - 38.

[2] Cirra A, Vila A, Cornet A, *et al.* Properties of nanocrystalline SnO₂ obtained by means of a microwave process[J]. Materials Science and Engineering, 2001, C15: 203 - 205.

[3] Nemeth J, Dekany I, Suvegh K, *et al.* Preparation and structural properties of tin oxide-montmorillonite nanocomposites[J]. Langmuir, 2003, 19: 3762 - 3769.

(下转第 185 页)

解性的影响。

表5所示结果表明:没有交联的试样经不同程度的辐照,其体外降解时间变化不大,交联试样的体外降解时间略有增加。只有当辐照剂量大于100 kGy时才能引起氨基酸的侧链断裂,由于本次实验剂量相对比较小,对肽链的结构影响不大。同时 γ 射线与水相互作用会产生羟基自由基等活性粒子,这些活性粒子可导致部分胶原分子间的交联反应,所以在断键与交联共同作用下,没有交联试样的降解性没有明显变化,随着辐照剂量增大,交联作用稍大于对键破坏的影响。交联的试样由于胶原纤维被固定,辐照对肽链破坏的影响相对减弱,所以体外降解时间的增加幅度变大。

表5 Co^{60} 辐照对新型胶原支架材料降解时间的影响

辐照量/kGy	体外降解时间/h				
0	23.0	23.8	28.7	32.4	40.1
15	24.0	25.8	31.2	35.7	42.0
20	24.2	26.1	32.5	37.2	43.3
25	24.8	27.0	34.9	38.7	45.2

注:试样从左到右依次为未复合未交联、复合质量分数1%壳聚糖未交联、复合质量分数1%壳聚糖同0.2%戊二醛交联、复合质量分数1%壳聚糖同0.4%戊二醛交联、复合质量分数1%壳聚糖同0.6%戊二醛交联。

3 结语

通过以上的实验研究可知:酶的作用时间和用量对新型胶原支架材料的降解性和透水汽性的影响比较大,从酶的利用率和时间成本考虑,胰酶和蛋白酶质量分数在0.3%左右为宜,作用时间应在4.0 h左右;复合壳聚糖可适当延长新型胶原支架材料的体外降解时间,并可以起到桥梁的作用,增加了交联

效果,由于壳聚糖分子量大,黏度特别大,其质量分数在1.0%左右为宜;戊二醛交联可显著延长新型胶原支架材料的体外降解时间,并可通过改变交联的用量将降解时间控制在一个较宽的时间范围内,以满足不同支架的要求; Co^{60} 辐照对支架材料的降解性影响较小,主要起到消毒灭菌的作用。该支架材料还可用于制备医用生物敷料和人工皮肤,用于不同程度的烧伤、创伤、皮肤溃疡、美容手术等领域,也可作为化妆品等细胞毒性试验的活性载体和实验用细胞培养的三维网络结构支架,具有广阔的市场应用前景和开发价值。

参考文献

- [1] 王身国,杨健,蔡晴,等.组织工程用生物材料及细胞支架研究进展[J].中华整形外科杂志,2000,16(6):328-330.
- [2] 曹成波,宋国栋,刘宗林,等.新型胶原基人工皮肤模型的建立[J].现代化工,2005,25(1):64-66.
- [3] Putnam A J, Mooney D J. Tissue Engineering: synthetic extracellular matrices[J]. Nat Med, 1996, 2: 824-826.
- [4] 杨志明.组织工程[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [5] Takami Y, Matsuda T, Ycshitake M, et al. Dispace/detergent treated dermal matrix as a dermal substitute[J]. Burns, 1996, 22(3): 182-190.
- [6] 孙红,车鹏程,王学礼,等.一种新型无细胞真皮基质的研制[J].解剖学杂志,2003,26(2):172-174.
- [7] 白坚.皮革工业手册:制革分册[M].北京:中国轻工业出版社,2000.
- [8] 王鸿儒.皮革生产的理论与技术[M].北京:中国轻工业出版社,1999.
- [9] 范军勤,曹成波,尹涛,等.国产材料生产猪皮防水鞋里革的工艺技术[J].皮革化工,1998,15(4):35-37.
- [10] 曹成波,吴克安.一种胶原基复合支架材料及其制备方法和用途:中国,1526764[P],2004-9-8.
- [11] 黄汉萍.以胶原复合膜为骨架的活性人工皮肤的研究[D].广州:暨南大学,2000. ■
- [12] 曹成波,王元生,杨裕民,等.壳聚糖/胶原复合膜为骨架的活性人工皮肤的研究[J].材料研究学报,1998,12(5):531-534.
- [13] Nam J G, Choi H, Kim S H, et al. Synthesis and sintering properties of nanosized In_2O_3 -10% SnO_2 powders[J]. Scripta Materialia, 2001, 44: 2047-2050.
- [14] Grzeta B, Tkalcic E, Goebbert C. Structural studies of nanocrystalline SnO_2 doped with antimony XRD and mossbauer spectroscopy[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2002, 63(5): 765-772.
- [15] Sugimoto T. Preparation of monodispersed colloidal particles[J]. Adv Colloid Interface Sci, 1987, 28: 65. ■

(上接第182页)

- [4] Ristic N, Ivanda M, Popovic S, et al. Dependence of nanocrystalline SnO_2 particle size on synthesis route[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, 303: 270-280.
- [5] Wang Junbo, Yang Mingge, Li Yingmin, et al. Synthesis of Fe-doped nanosized SnO_2 powders by chemical co-precipitation method[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351(3): 228-232.
- [6] 王元生,杨裕民,黄兆新.二氧化锡纳米粉掺杂及其显微结构