

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01G 19/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310107905.0

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1237007C

[22] 申请日 2003. 10. 15

[21] 申请号 200310107905.0

[71] 专利权人 中国科学院上海硅酸盐研究所
地址 200050 上海市定西路 1295 号

[72] 发明人 高 濂 张建荣

审查员 左嘉勋

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
代理人 潘振甦

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

氧化锡纳米粉体的制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种氧化锡纳米粉体的水热制备方法。主要特征是采用锡化合物、具有络合能力的有机物为原料。具体是将锡化合物、有机物溶解于水中配制成 $0.01 - 8\text{molL}^{-1}$ 浓度的溶液，在强力搅拌下，以氨水调节体系的 pH 值介于 2 - 13 之间，将该前驱体注入水热釜中于一定温度水热处理。产物经洗涤，烘干即得到比表面积高达 $162 - 280\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ，粒径在 2 - 6 纳米，分散性能良好的纳米氧化锡粉体。本方法具有产品品质高，产率高，生产周期短，可以规模生产等特点。

1. 一种氧化锡纳米粉体的制备方法，其特征在于：采用锡的化合物和具有络合能力的有机物为原料，以去离子水为溶剂配制成 Sn 的浓度为 $0.01-8\text{molL}^{-1}$ 的溶液，以氨水溶液调节上述溶液的 pH 值介于 2-13 之间，再注入水热釜中于 $120-240^{\circ}\text{C}$ 水热处理；产物经去离子水、无水乙醇洗涤，烘干得到纳米氧化锡粉体；所述的锡的化合物为硫酸亚锡、硫酸锡、硫化锡、碘化锡、硝酸锡、草酸锡、醋酸锡、溴化锡、锡的醇盐中的任意一种。
2. 根据权利要求 1 所述的氧化锡纳米粉体的制备方法，其特征在于所述的具有络合能力的有机物为甘氨酸、赖氨酸、硬脂酸、乙酰丙酮、乙二醇、酒石酸、EDTA、苹果酸、柠檬酸、聚乙二醇、草酸、聚乙烯醇、乙二胺，三乙醇胺、十二烷基苯磺酸钠中的任意一种。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的氧化锡纳米粉体的制备方法，其特征在于：有机物与锡化合物之间的质量比为 0.2：1—6：1。
4. 根据权利要求 1 所述的氧化锡纳米粉体的制备方法，其特征在于：将锡的化合物和有机物用去离子水配制成溶液时的配制温度为 $0-80^{\circ}\text{C}$ 。
5. 根据权利要求 1 所述的氧化锡纳米粉体的制备方法，其特征在于：氨水的浓度为 $1-12\text{molL}^{-1}$ ，调节温度为 $10-90^{\circ}\text{C}$ 。
6. 根据权利要求 1 所述的氧化锡纳米粉体的制备方法，其特征在于水热处理的时间为 2—12 小时。
7. 根据权利要求 1 或 6 所述的氧化锡纳米粉体的制备方法，其特征在于水热产物经去离子水，无水乙醇洗涤后，经 $80-120^{\circ}\text{C}$ 烘干，时间为 2—5 小时。

氧化锡纳米粉体的制备方法

技术领域：

本发明是关于一种氧化锡纳米粉体的制备方法，该氧化锡粉体可用于制作气敏元件、透明电极、显示器件、导电材料、颜料、太阳能转换器件、催化剂、催化剂载体材料、锂电池阴极材料。属于纳米材料领域。

背景技术：

氧化锡是一种重要的无机功能材料。氧化锡是至今应用最广泛的气敏材料，其具有价格便宜，机械、化学、热稳定性好，响应速度快的特点，而且对气体的选择性可通过掺杂不同元素进行调整。氧化锡结构中特殊孔道可适合离子在其中传输，因此可用于锂离子电池的负极材料。氧化锡是一种很好的催化剂及催化剂载体，其具有很强的完全氧化能力，对有机物的氧化具有较好的效果，可以催化富马酸基化反应，CO 的氧化。氧化锡具有优良的光电子特性，可用于制作透明电极，太阳能转换材料，导电材料。因此，氧化锡具有广阔的应用前景。

纳米氧化锡是指晶粒尺寸在 100nm 以内的氧化锡产品。在用作气敏材料时，元件的灵敏度随氧化锡粉体粒径的减小、比表面积的增加而迅速提高，以纳米氧化锡粉体替代微米级的氧化锡，特别是晶粒尺寸在 6nm 以下的氧化锡粉体能大幅度提高气敏元件的灵敏度，降低响应温度。氧化锡粉体比表面

积的增大对于提高催化剂及催化剂载体材料性能同样具有十分重要的意义。此外纳米氧化锡粉体还能显著提高材料的电学、光学性能。纳米氧化锡粉体的制备方法已有较多文献报道。如 Li F. 等 (Sens. Actuators B 2002,81:165) 提出以固相法合成; Shek C. H. (Nanostruct. Mater. 1999,11:887-893)提出了以 SnCl_4 为原料的 Sol-Gel 法合成; Fraigi L. B. 等(Mater. Lett. 2001,47:262-266)提出了以燃烧合成法合成; Wang Chengyuan 等(Nanostruct. Mater. 1996,7:421-427)提出了以水热合成方法合成;潘庆谊等(无机材料学报 1999, 14: 83-88)提出了以 SnCl_4 为原料的微乳液方法合成; Suh S.等(Thin Solid Films 1999,345:240-249)提出了以 CVD 方法合成; Sophie de Monredon 等(J. Mater. Chem. 2002,12:2396-2400)提出了以有机醇盐为原料的 Sol-Gel 法合成; Micocci G.等(Vacuum 1996,47:1175-1177)提出了以溅射法合成; Edson R. 等提出了以 SnCl_2 为原料的高分子络合法(Adv. Mater. 2002,14(12)905-908)。但这些方法均存在一些不足。以 SnCl_2 、 SnCl_4 为原料的 Sol-Gel 法、微乳液法中的 Cl^- 离子的去除却异常困难,需消耗大量的去离子水,而且少量残留的 Cl^- 离子对粉体最终性能会产生较大影响,如对部件产生严重的腐蚀作用,在氧化锡材料中产生异常电导、烧结制备陶瓷时 Cl^- 离子的存在导致分层,阻碍了材料的致密化。因此以氯化锡为原料的合成方法不能算是一种好方法。燃烧合成方法具有简便、快捷的优点,但其有机物的使用量过大造成成本较高,同时燃烧过程中产生的大量热量会使粉体颗粒异常长大,并且形貌不规则,产生的大量氮氧化物及二氧化碳气体会对环境产生污染。有机醇盐 Sol-Gel 法中水解过程很难控制,导致粉体团聚严重,而且原料醇盐的价格昂贵,造成产品的成本很高,很难实现产业化。而 CVD、溅射法等物理方法由于设备昂贵、投资大,很难大批量生产。因此至今还未有成本较低的高

品质纳米氧化锡粉体的方法。

发明内容:

本发明提供了一种氧化锡纳米粉体的制备方法。用本发明提供的方法获得的氧化锡粉体具有比表面积高, 粒径小, 分散均匀的特点, 具有较好的工业生产前景。

本发明具体实施如下: 以锡的化合物、有机物为原料配制成溶液, 再以氨水调节体系的 pH 值, 后将上述产物转移到水热釜中于一定温度进行水热处理, 产物经洗涤、烘干得到纳米氧化锡粉体。其反应条件为:

a. 溶液的配制条件:

将锡的化合物和有机物溶解于去离子水中, Sn 的浓度为 $0.01-8\text{molL}^{-1}$ 。所述的锡的化合物为硫酸亚锡、硫酸锡、硫化锡、碘化锡、硝酸锡、草酸锡、醋酸锡、溴化锡、锡的醇盐等不含氯元素中的一种, 有机物为甘氨酸、赖氨酸、硬脂酸、乙酰丙酮、乙二醇、酒石酸、EDTA、苹果酸、柠檬酸、聚乙二醇、草酸、聚乙烯醇、乙二胺, 三乙醇胺、十二烷基苯磺酸钠等中的一种, 有机物与锡化合物之间的质量比为 0.2: 1—6: 1, 配制温度为 $0-80^{\circ}\text{C}$ 。

b. 调节 pH 值条件:

氨水溶液的浓度为 $1-12\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 调节温度为 $10-90^{\circ}\text{C}$, 体系的 pH 值控制在 2—13 之间。

c 水热处理条件: 水热温度为 $120-240^{\circ}\text{C}$, 水热处理的时间为 2—12 小时。

d. 沉淀洗涤、烘干条件:

依次以去离子水、无水乙醇洗涤数次, 烘干温度为 $80-120^{\circ}\text{C}$, 烘

干时间为 2—5 小时。

具体工艺步骤为：

- a. 在剧烈搅拌下将锡化合物、有机物溶解到去离子水中配制成一定浓度的溶液。
- b. 将一定浓度的氨水滴加到上述溶液中，使最终 pH 值控制在 2—13 之间，得到前驱体。
- c. 将前驱体转移至水热釜中，水热温度为 120—240℃，水热处理的时间为 2—12 小时。
- d. 水热产物用去离子水洗涤数次，再用无水乙醇洗涤数次。
- e. 将洗涤过的前驱体于 80—120℃，烘干 2—5 小时。

本发明提供的纳米氧化锡粉体的制备方法的特点是：

- a. 制备的高品质纳米氧化锡粉体的平均大小只有 2—6nm 左右，比表面积高达 $162\text{—}280\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ，分散性好，团聚少。
- b. 原料容易得到，易于工业化生产。
- c. 由于从根本上消除了 Cl⁻离子的去除问题，从而大幅度降低了生产成本，缩短了生产周期，提高了产品的品质。

附图说明：

图 1 为实施例 1 中以甘氨酸为有机物络合物，150℃水热处理 2 小时所得纳米氧化锡粉体的 X—射线衍射图。

图 2 实施例 2 中以乙二胺为有机物，240℃水热处理 9 小时所得纳米氧化锡粉体

的 X—射线衍射图。

具体实施方式

实施例 1

准确称取硝酸锡粉 10g, 甘氨酸 20g 溶解于 20℃ 的一定量的去离子水中, 形成锡的 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液, 在强力搅拌下将 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水滴加到上述溶液中, 控制最终的 pH 值为 8, 将该体系转移至水热釜中进行 150℃ 水热 2 小时。产物用去离子水洗涤、抽滤, 除去杂质离子, 重复该洗涤过程 3 次, 再以无水乙醇洗涤 2 次。于 100℃ 烘干 2 小时, 得到白色氧化锡粉体。图 1 为粉体的 X—射线衍射图, 结果表明, 衍射峰明显宽化, 由 Scherrer 公式对粉体的 (110) 晶面进行计算得到晶粒尺寸为 4.2nm, BET 氮气吸附测得粉体的比表面积为 $234\text{m}^2/\text{g}$ 。

实施例 2

准确称取草酸锡粉 3g, 乙二胺 12g 溶解于 80℃ 的一定量的去离子水中, 形成锡的 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液, 在强力搅拌下将 $12\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水滴加到上述溶液中, 控制最终的 pH 值为 2, 将该体系转移至水热釜中进行 240℃ 水热 9 小时。产物用去离子水洗涤、抽滤, 除去杂质离子, 重复该洗涤过程 3 次, 再以无水乙醇洗涤 2 次。于 80℃ 烘干 3 小时, 得到黄色氧化锡粉体。图 2 为粉体的 X—射线衍射图, 结果表明, 衍射峰明显宽化, 由 Scherrer 公式对粉体的 (110) 晶面进行计算得到晶粒尺寸为 6nm, BET 氮气吸附测得粉体的比表面积为 $162\text{m}^2/\text{g}$ 。

实施例 3

称取硫酸亚锡粉 3g, 十二烷基苯磺酸钠 0.5g 溶解于 60℃ 的一定量的去离子水中, 形成锡的 $8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液, 在强力搅拌下将 $4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水滴加

到上述溶液中，控制最终的 pH 值为 4，将该体系转移至水热釜中，120℃水热 12 小时。产物用去离子水洗涤、抽滤，除去杂质离子，重复该洗涤过程 3 次，再以无水乙醇洗涤 2 次。于 120℃烘干 2 小时，得到白色氧化锡粉体。由 Scherrer 公式对粉体的 (110) 晶面进行计算得到晶粒尺寸为 2nm，BET 氮气吸附测得粉体的比表面积为 280m²/g。所得到的粉体颗粒大小在 2—3nm 之间，分散均匀，基本无团聚。

实施例 4

准确称取正丁醇锡 15g，酒石酸 12g 溶解于 90℃的一定量的去离子水中，形成锡的 0.2mol · L⁻¹ 溶液，在强力搅拌下将 7 mol · L⁻¹ 的氨水滴加到上述溶液中，控制最终的 pH 值为 7，将该体系转移至水热釜中进行 170℃水热 5 小时。产物用去离子水洗涤、抽滤，除去杂质离子，重复该洗涤过程 2 次，再以无水乙醇洗涤 4 次。于 120℃烘干 3 小时，得到黄色氧化锡粉体。由 Scherrer 公式对粉体的 (100) 晶面进行计算得到晶粒尺寸为 3nm，BET 氮气吸附测得粉体的比表面积为 186m²/g。

实施例 5

准确称取溴化锡 7g，乙二胺 2g 溶解于 80℃的一定量的去离子水中，形成锡的 5mol · L⁻¹ 溶液，在强力搅拌下将 9 mol · L⁻¹ 的氨水滴加到上述溶液中，控制最终的 pH 值为 2，将该体系转移至水热釜中进行 130℃水热 4 时。产物用去离子水洗涤、抽滤，除去杂质离子，重复该洗涤过程 2，再以无水乙醇洗涤 1。于 70 干 3 小时，得到淡色氧化锡粉体。由 Scherrer 公式对粉体的 (100) 晶面进行计算得到晶粒尺寸为 5m，BET 氮气吸附测得粉体的比表面积为 217m²/g。

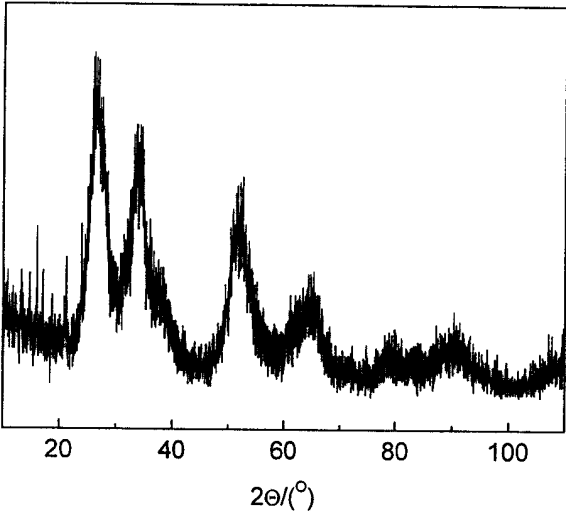


图 1

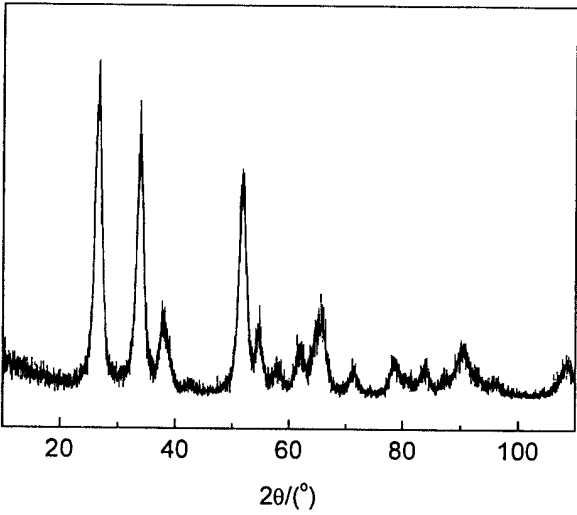


图 2