

# 纳米 $\text{SnO}_2$ 和分子筛封装纳米 $\text{SnO}_2$ 簇的制备

蔡 晔 罗裕基 梅宁毅

(中山大学 化学与化工学院, 广州 510275)

**摘 要** 采用改良的液相法制备出纳米  $\text{SnO}_2$  超微粒, 以及在分子筛的笼穴之中合成出纳米  $\text{SnO}_2$  簇. 利用 XRD, TEM 和 Mössbauer 谱 (穆斯) 对 2 种纳米粒子的微观结构状态进行了表征. XRD 和 TEM 测得液相法制备的  $\text{SnO}_2$  超微粒晶粒度为 10 nm 左右. 穆斯研究表明 2 种纳米  $\text{SnO}_2$  微晶的穆斯均由体相原子和界面相原子 2 套子谱所组成. 穆斯研究还证实了分子筛封装纳米  $\text{SnO}_2$  簇微粒的分布均匀程度明显高于液相法制得的纳米  $\text{SnO}_2$ .

**关键词** 纳米  $\text{SnO}_2$ , 分子筛, 簇, 制备, Mössbauer 谱

**分类号** O 611.4

纳米材料是指其晶粒尺寸处于 1~100 nm 范围的超微固体材料<sup>[1,2]</sup>. 目前纳米材料的制备方法有物理法和化学法<sup>[3]</sup>. 化学法中的液相反应法 (化学沉淀法和 Sol-gel 法), 由于其操作简单、成本低廉、产率大等优点, 最具有实际应用价值. 虽然液相法制备过程中, 存在着粒子间易团聚、分散性差等问题, 但是反应中如果初始反应物和反应条件选择恰当, 也是完全可以获得纳米级超微粒. 在分子筛的笼穴中可合成出尺寸一定、分布均匀、隔离完好、稳定不变的纳米尺寸材料. 这些粒子化合物通称为纳米簇<sup>[4]</sup>. 这些封装了纳米簇的分子筛正被发展成为一类复合的新型光电材料、敏感材料及信息存储材料等功能材料. 目前, 利用分子筛作为高度分散的基体所制备的半导体纳米簇有 CdS, PdS, CdSe, GaP, InP,  $\text{Na}_n\text{Ag}^{4-n}\text{X}$  (X= Cl, Br, I) 和  $\text{TiO}_2$ , 但尚无有关于分子筛封装的纳米  $\text{SnO}_2$  簇的报道. 本研究对原有的液相法进行了适当的改进, 成功地制备出纳米  $\text{SnO}_2$  超微粒, 以及在分子筛的笼穴中首次合成出纳米  $\text{SnO}_2$  簇, 并且对这种纳米粒子的微观结构进行了表征.

## 1 实验部分

### 1.1 制 备

1.1.1 纳米  $\text{SnO}_2$  超微粒 配制约 1 mol/L  $\text{SnCl}_4$  水 (或无水乙醇) 溶液, 取 30 mL  $\text{SnCl}_4$  溶液, 加入一定量蒸馏水 (或无水乙醇) 稀释. 然后慢慢滴加 浓度为 50% 的氨水, 保持一定滴速, 同时高速搅拌, 至 pH= 3~4 时, 停止滴加氨水, 再继续搅拌 15 min. 离心分离, 先用水清洗  $\text{Cl}^-$  ( $\text{AgNO}_3$  检验), 再用无水乙醇和无水乙醚各清洗 3 次. 烘干, 焙烧 2 h.

1.1.2 分子筛封装纳米  $\text{SnO}_2$  簇 配制饱和  $\text{SnCl}_4$  溶液 30 mL, 加入一定量的 0.5 nm 型

CaA型分子筛,同时搅拌 1~2 h. 抽滤,先用水清洗  $\text{Cl}^-$  ( $\text{AgNO}_3$  检验),再用无水乙醇和无水乙醚各清洗 3 次. 晾干,在氨气气氛中放置 1 h,最后在氮气保护下进行焙烧 2 h.

### 1.2 氢还原处理

参照文献 [5], 氢还原处理的实验装置如图 1 所示.

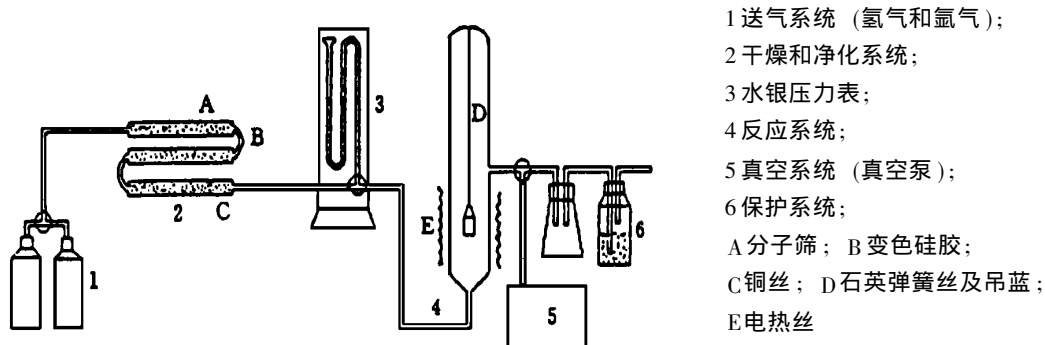


图 1 氢还原装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of hydrogen reduction

### 1.3 表征

利用日本岛津 XD-3A型 X射线衍射仪 (XRD) 对样品进行物相分析和晶粒度的测定 (晶粒度采用 X射线线宽法测定), 样品微观形貌可通过 HITACHI-30型高分辨透射电镜 (TEM) 直接观察, Mossbauer谱测定是在 MS-500型等加速谱仪于液氮中进行, 其放射源为  $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ , 用 M V C-45型激光测速仪标定速度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 $\text{SnO}_2$ 超微粒的表征

2.1.1 XRD分析 样品在不同温度下焙烧后, 经 X射线衍射法测定表明, 在  $300^\circ\text{C}$  下焙烧 2 h, 就可以得到晶型发育良好的  $\text{SnO}_2$  微粒, 其晶粒度 ( $d$ ) 随焙烧温度 ( $\theta$ ) 的升高

而增大, 如表 1 所示. 这是因为在焙烧过程中, 随着温度的升高, 粒子之间越容易团聚而形成更大的颗粒. 同时, 实验还证明了本研究所采用的改良液相法制备的  $\text{SnO}_2$  超微粒在  $500^\circ\text{C}$  下焙烧 2 h, 其晶粒度大多仍处于 10 nm 或以下的范围, 实验重复性良好.

2.1.2 TEM分析 图 2 是实验所得的纳米  $\text{SnO}_2$  超微粒样品的 TEM 图. 图 2 表明,  $\text{SnO}_2$  微粒的粒度基本上是 10 nm 左右, 这与 X射线线宽法测得的数据大致吻合. 图 2 中  $\text{SnO}_2$  微粒分散较为均匀, 微粒尺寸也较为均一, 粒径分布窄.

2.1.3 Mossbauer谱 (穆斯) 分析<sup>[6]</sup> 表 2 是  $\text{SnO}_2$  微晶 (普通级和纳米级) 和普通金属锡微晶的穆斯参数, 普通  $\text{SnO}_2$  微晶和普通金属锡微晶都只呈现 1 套穆斯谱谱线, 而纳米  $\text{SnO}_2$  微晶呈现出 2 套穆斯谱谱线. 普通微晶由于其颗粒较大, 原子主要分布在晶体的体相之中, 而分布在晶体表面的原子数少, 表面原子占有率低. 普通微晶的原子组分主要体现为分布在晶体体相之中的晶体组份, 因此其穆斯谱只呈 1 套谱线. 而纳米微晶由于其晶粒尺寸很小, 晶粒表面积大, 分布在晶体表面或界面的原子数多, 表面、界面原子占有率较高, 微晶中

表 1 焙烧温度与晶粒度的关系

Tab. 1 The relation between calcination temperature and crystal size

$\theta / ^\circ\text{C}$	300	400	500	600	700
$d / \text{nm}$	4.5	6.4	9.4	18.3	21.8

结构排列明显呈现出 2 种状态: 1 种是分布在微晶体相中的原子组份, 即晶体组份; 另 1 种是分布在微晶表面或界面上的原子组份, 即晶界组份. 因此纳米  $\text{SnO}_2$  在穆斯谱上呈现出 2 套谱线.

纳米  $\text{SnO}_2$  微晶  $\text{Sn}(\text{IV})$  穆斯谱中子谱的谱线宽度 ( $W = 0.99 \text{ mm/s}$ ) 与普通微晶的谱线宽度 ( $W = 0.90 \text{ mm/s}$ ) 较为接近, 这表明纳米微晶中的子谱 1 是来自体相原子的贡献, 代表晶体组份. 而谱线宽度较大的子谱 2 ( $W = 1.56 \text{ mm/s}$ ) 则是来自界面相原子的贡献, 代表晶界组份. 在纳米微晶中, 界面相原子的排列结构是不同于体相原子的排列结构, 相对于体相原子而言, 界面相原子之间的间距是不均匀的, 各原子结构也是有变化的. 正是由于界面

原子这种结构才引起了穆斯谱磁超精细场的加宽分布, 变宽的磁超精细场导致了界面谱线宽度的增加. 穆斯谱四极分裂值可反映出界面或体相原子排列的对称性, 纳米微晶界面谱的四极分裂值要稍大于体相谱, 同质异能移稍小于体相谱, 这表明了界面原子排列的低对称性和较大的界面原子间距. 金属锡  $\text{Sn}(0)$  的四极分裂值为 0, 说明此时的金属锡粒是高度对称的, 成球形.

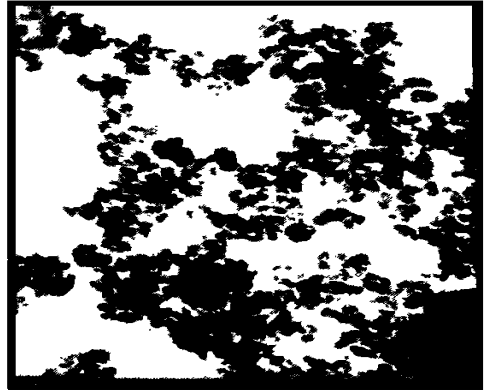


图 2 纳米  $\text{SnO}_2$  超微粉的 TEM 图 ( $\times 80$ )

Fig. 2 TEM micrograph of nm  $\text{SnO}_2$  ultrafine powder

表 2  $\text{SnO}_2$  微晶和金属锡的穆斯谱参数

Tab. 2 Mössbauer hyperfine parameters of  $\text{SnO}_2$  and Tin

组份	谱线	同质异能移 $\text{mm s}^{-1}$	四极分裂值 $\text{mm s}^{-1}$	$W / (\text{mm s}^{-1})$	A / %	相态
$\text{SnO}_2$ (普通)		- 0.02	0.57	0.90	0.207	体相
Tin (普通)		2.53	0	0.81	0.793	体相
$\text{SnO}_2$ (纳米)	子谱 1	0.02	0.78	0.99	0.22	体相
	子谱 2	- 0.01	0.82	1.56	0.756	界相

## 2.2 分子筛封装纳米 $\text{SnO}_2$ 簇的表征

2.2.1 XRD 分析 图 4 是分子筛封装纳米  $\text{SnO}_2$  簇样品经  $400^\circ\text{C}$  氢还原前后的 XRD 谱图. 样品还原前的 XRD 谱图就是分子筛的标准 XRD 谱图, 而样品还原后的 XRD 谱图, 除了分子筛的骨架峰外, 又新增加了 4 条  $\text{Sn}(0)$  的特征峰. 据此可知: 封装了纳米  $\text{SnO}_2$  簇的分子筛, 其骨架结构在制备过程和氢还原过程中一直保持完整, 没有发生倒塌; 样品还原后的 XRD 谱中出现了  $\text{Sn}(0)$  的特征峰, 表明样品在还原前同时也肯定存在锡原子, 该锡原子经穆斯谱测定是  $\text{Sn}(\text{IV})$  (见表 3). X 射线衍射测定表明分子筛封装的是  $\text{SnO}_2$  微粒, 这些  $\text{SnO}_2$  微粒只分布在分子筛的笼穴之中, 而不存在于分子筛的表面. 可能由于 X 射线无法穿透分子的表面层, 所以还原前的 XRD 谱图中并不出现  $\text{SnO}_2$  的特征峰.

2.2.2 TEM 分析 图 4 是上述样品氢还原前后的 TEM 图. 图 4a 除了大颗粒的分子筛外, 基本上不存在其它任何微小粒子, 分子筛的表面也显然不存在细小粒子. 而在图 4b 中, 整

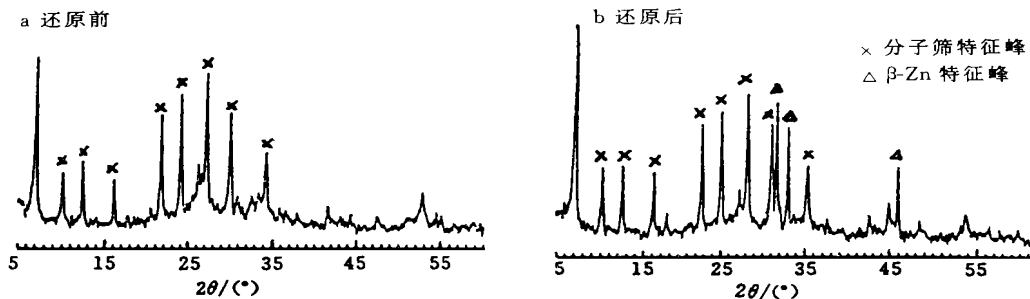


图 3 分子筛封装纳米 SnO<sub>2</sub>簇氢还原前 (a) 和还原后 (b) 的 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectra of zeolite entrapped nm SnO<sub>2</sub> clusters before (a) and after hydrogen reduction (b)

块大颗粒的分子筛表面清晰地分布着一颗颗的球状小粒子, 这些粒子就是金属锡微粒 (金属锡在氢还原下因熔化而导致呈球形), 其粒径大约在 30~ 80 nm 之间. TEM 图同时也表明了纳米 SnO<sub>2</sub>簇微粒在还原前是分布在分子筛的笼穴之中的, 只有在还原时, 有部分 SnO<sub>2</sub>微粒脱离分子筛笼穴而逃逸到分子筛的表面, 结果被还原成球形的金属锡微粒.

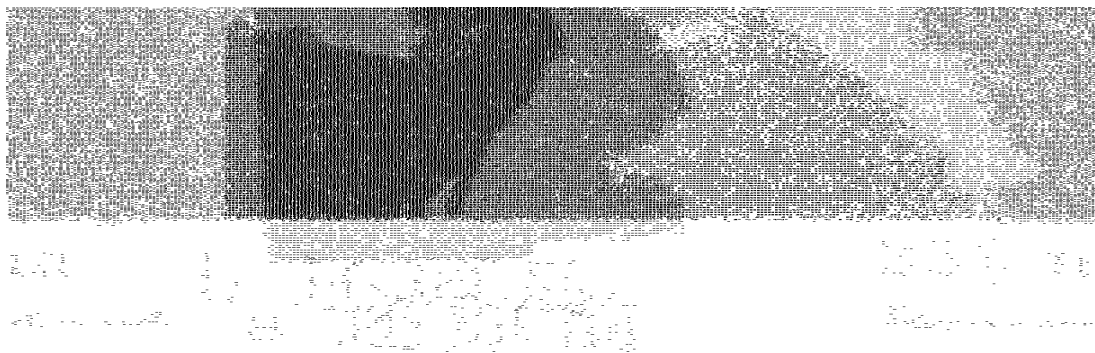


图 4 分子筛封装纳米 SnO<sub>2</sub>簇氢还原前 (a) 和还原后 (b) 的 TEM 图

Fig. 4 TEM micrograph of zeolite entrapped nm SnO<sub>2</sub> clusters before (a) and after reduction (b)

### 2.2.3 穆谱分析 表 3 是上述样品氢还原前后的穆谱参数.

表 3 分子筛封装纳米 SnO<sub>2</sub>氢还原前后的穆谱参数

Tab. 3 Mossbauer hyperfine parameters of zeolite entrapped nm SnO<sub>2</sub> clusters before and after hydrogen reduction

项 目	谱 线	同质异能移 mm s <sup>-1</sup>	四极分裂值 mm s <sup>-1</sup>	WI (mm s <sup>-1</sup> )	A %	组份	相态
还原前	子谱 1	- 0.03	0.65	0.85	0.235	SnO <sub>2</sub>	体相
	子谱 2	- 0.01	0.64	1.23	0.765	SnO <sub>2</sub>	界相
还原后	子谱 1	0.00	0.71	0.98	0.232	SnO <sub>2</sub>	体相
	子谱 2	0.03	0.64	1.39	0.224	SnO <sub>2</sub>	界相
		2.59	0.00	0.99	0.544	Sn	体相

样品还原前的穆斯谱的同质异能移为 0 mm/s, 表明样品在还原前锡原子是以 Sn(IV) 价态存在的. 样品还原后的同质异能移为 0, 2.5 mm/s, 表明样品在还原后分别包含了 Sn(IV) 和 Sn(0) 种价态. 无论还原前后, 样品中 Sn(IV) 的穆斯谱均呈现套子谱, 而 Sn(0) 只有 1 套谱线. 这反映出封装在分子筛笼穴中的 SnO<sub>2</sub> 微粒, 其原子排列结构存在着晶体组份和晶界组份 2 种状态, 而 Sn(0) 微粒只有晶体组份 1 种状态. 穆斯谱表明了封装在分子筛笼穴中的 SnO<sub>2</sub> 微粒确实是处于纳米级尺寸的粒子 (图 4), 而分布在分子筛表面的金属锡粒显然要比封装在笼穴之中的 SnO<sub>2</sub> 微粒大得多, 这与 TEM 图所提供的现象是完全吻合的.

分子筛封装的纳米 SnO<sub>2</sub> 簇 Sn(IV) 的穆斯体相和界面相谱线宽度 ( $\Gamma$ ) 分别是 0.85 和 1.23 mm/s, 而由液相法制备的纳米 SnO<sub>2</sub> 的 Sn(IV) 体相和界面相谱线宽度分别是 0.9 和 1.56 mm/s. 分子筛封装的纳米 SnO<sub>2</sub> 簇的体相和界面相谱线宽度显然小于液相法制备的纳米 SnO<sub>2</sub>, 这表明封装在分子筛中的纳米 SnO<sub>2</sub> 簇微粒的均匀程度要明显高于液相法制备的纳米 SnO<sub>2</sub> 微粒. 纳米 SnO<sub>2</sub> 簇由于是在分子筛的笼穴之中合成的, 其微粒的生长, 长大和分布均受到了分子筛规整骨架结构的限制, 因此具有尺寸均一、分布均匀等优点. 另外, 其 Sn(IV) 的体相和界面相谱线宽度分别要大于还原前的体相和界面相谱线宽度, 这是因为在氢还原过程中, 估计有部分纳米 SnO<sub>2</sub> 簇微粒脱离分子筛笼穴而逃逸到表面, 此时这些 SnO<sub>2</sub> 微粒的生长就不再受到分子筛规整骨架结构的限制, 微粒均匀程度下降.

### 参 考 文 献

- 1 Gleiter H. Nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, 1989, 33: 223~315
- 2 严东生. 纳米材料的合成与制备. *无机材料学报*, 1995, 10 (1): 1~4
- 3 田一光, 庞文琴. 分子筛封装的半导体纳米化合物簇的研究进展. *功能材料*, 1993, 24 (3): 193
- 4 郭景坤, 徐跃萍. 纳米陶瓷及其进展. *硅酸盐学报*, 1992, 20 (3): 286~291
- 5 蔡晔. 纳米 SnO<sub>2</sub> 及分子筛封装纳米 SnO<sub>2</sub> 簇的氢还原研究. *浙江工业大学学报*, 1997, 25 (2): 137
- 6 Ramasamy S, Gleiter H. Investigation of nanocrystalline FeF<sub>2</sub> by Mössbauer Spectroscopy. *Solid State Comm.*, 1990, 74 (8): 851~855

## Preparation and Characterization of nm SnO<sub>2</sub> Ultrafines and Zeolite Entrapped nm SnO<sub>2</sub> Clusters

Cai Ye\* Lu Yuji Mei Ningyi

**Abstract** The nm SnO<sub>2</sub> ultrafines are prepared by improved liquid-phase method and the nm SnO<sub>2</sub> clusters are synthesized in the cage of zeolite. The structure of nm SnO<sub>2</sub> ultrafines and nm SnO<sub>2</sub> clusters is characterized by XRD, TEM and Mössbauer spectroscopy. It is found that the crystal size of the nm SnO<sub>2</sub> ultrafines is about 10 nm. The Mössbauer spectroscopy shows that nm SnO<sub>2</sub> ultrafines and nm SnO<sub>2</sub> clusters both consist of two doublets: one doublet corresponds to bulk atoms and another is suggested to originate from the atoms in the grain boundaries. Moreover, Mössbauer spectroscopy also shows that the grain distribution of nm SnO<sub>2</sub> cluster is more homogenous than that of nm SnO<sub>2</sub> ultrafines.

**Keywords** nm SnO<sub>2</sub>, zeolite, cluster, preparation, Mössbauer spectroscopy

\* School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275