文章编号:1674 - 2869(2011)09 - 0030 - 04

煅烧温度对 ATO /TiO_2 粉体表面晶化及电导率的影响

王贵青

(云南警官学院刑侦学院,云南 昆明 650093)

摘 要:用湿化学法在 TiO_2 颗粒表面包覆 ATO 制得 ATO/ TiO_2 复合导电粉;运用 TG－DSC、XRD、XPS、SEM、和电导率测试等手段对 ATO/TiO_2 导电粉进行了表征. 结果表明:煅烧温度对 SnO_2 的晶化程度、Sb 的价态、ATO/TiO_2 导电粉的导电性产生影响. 电导率－温度($\ln\sigma$－T)关系呈抛物线(100～900 ℃):上坡段(150～400 ℃),温度增加,无定形 SnO_2 逐渐晶化,电导率增加,导电性上升,溶入 SnO_2 的 $Sb^{3+} \rightarrow Sb^{5+}$ 转变,载流子浓度加大,包膜层多孔结构逐渐致密化;底部平台(400～600 ℃),SnO_2 晶化结束,$Sb^{3+} \rightarrow Sb^{5+}$ 转变趋于完成,电子散射趋于最低,电导率最大,导电性达到最佳;下坡段(600～900 ℃),$Sb^{3+} \rightarrow Sb^{5+}$ 转变发生逆转,TiO_2 基体颗粒长大,锐态型向金红石型转变,破坏包膜结构,电导率上升,导电性恶化.

关键词:煅烧温度;ATO/TiO_2 复合导电粉;表面晶化

中图分类号:TQ13 **文献标识码**:A **doi**:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.09.008

0 引 言

国内外透明、浅色无机导电粉体的开发研究非常多,主要在云母粉、重晶石、钛白粉、石英粉、氧化锌等粉体表面包覆导电层,导电层一般为 ITO(掺 Sn 的 In_2O_3)[1],ATO(掺 Sb 的 SnO_2)[2],FTO(掺 F 的 SnO_2)[3],多数研究者用湿化学方法来制备无机复合导电粉体[5-10]. 用 ATO 包覆 TiO_2 获得导电粉体,既有一定的导电性,颜色较浅,能吸收紫外光,同时具有很好的耐候性及高温使用性能. 本研究主要研究煅烧温度对 ATO/TiO_2 粉体表面晶化、电导率影响.

1 实验部分

先把 TiO_2 粉体加入到蒸馏水中,用磁力搅拌器充分搅拌,使之混合均一,便得到 TiO_2 浆液. 用一定浓度的 HCl 溶解 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 和 $SbCl_3$,使得溶液中只含有 Sn^{+4}、Sb^{+3}、Cl^- 三种离子,有利于后面水解过程中 Sn^{+4}、Sb^{+3} 离子的沉淀. 将 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 和 $SbCl_3$ 的盐酸溶液与 NaOH 同时滴加到 TiO_2 浆液中,使溶液的 pH 值和温度保持不变. 待混合液充分反应后,将混合液洗涤过滤后,在不同的温度条件下煅烧就得到 ATO/TiO_2 复合导电粉. 日本理学 D/max2200 型全自动 X-射线衍射仪进行物相分析;英国 Kratos 公司 Axis Ultra 型光电子能谱仪进行 ATO/TiO_2 粉体表面元素成分分析,日本电子株式会社 JEM 100CX-II 对 ATO/TiO_2 粉体进行 TEM 测试. 样品的 TG-DSC 曲线用 STA-449 C 型综合分析仪测定. 采用美国 ASAP-2000 型比表面积测定仪测定 TiO_2 粉的比表面积. ATO/TiO_2 复合导电粉样品电导率的用四探针法测定.

2 结果与分析

2.1 煅烧温度对 ATO/TiO_2 导电粉电导率的影响

图 1 为 ATO/TiO_2 粉体电导率对数 $\lg\sigma$ 与煅烧温度的关系图,当低温煅烧时(小于 500 ℃),ATO/TiO_2 粉体电导率急剧上升,导电性能逐渐提高,当温度为 500 ℃时,电导率增高到最大值 0.033 S/cm,导电性能最好. 当高温煅烧时(大于 500 ℃)时,ATO/TiO_2 复合粉体的电导率迅速下降,导电性能下降. 这主要是因为 500 ℃煅烧时,Sb 以 Sb^{5+} 形式固溶在 SnO_2 晶格中,电导率最高;低于或高于 500 ℃时,Sb 以 Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 形式固溶在 SnO_2 晶格中,Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 会相互补偿,最终影响电导率的升高.

2.2 TG－DSC 测试

图 2TG－DSC 曲线表明:79 ℃峰顶的吸热峰为 ATO/TiO_2 粉体部分有机溶剂、物理吸附水的去除,失重为 0.6%;水解反应混合物 ATO 脱去结构水是 288 ℃峰顶对应的宽吸热峰,失重的速度比较

收稿日期:2011 - 04 - 11

基金项目:昆明市科技局科技攻关项目(No. 20030004)

作者简介:王贵青(1973 -),男,云南陆良人,讲师,博士. 研究方向:材料化学.

快;小于 600 ℃时,失重速度较为缓慢,在这一温度内,有部分 Sb^{3+} 氧化成 Sb^{5+},发生 $Sb^{3+}\rightarrow Sb^{5+}$ 转变;大于 625 ℃时,部分 Sb^{5+} 还原为 Sb^{3+},$Sb^{3+}\rightarrow Sb^{5+}$ 发生逆转;超过 650 ℃以上开始失重,部分 Sb 发生挥发导致吸热迅速增加. 866 ℃为锐钛型 TiO_2 向金红石型 TiO_2 发生相变转变的开始温度,此时开始放热,一直持续到 928 ℃时放热结束.

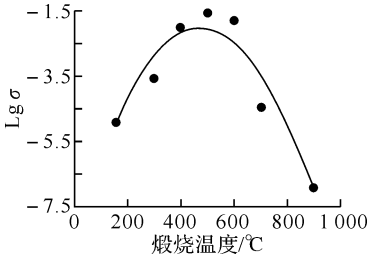

图 1　煅烧温度对 ATO/TiO_2 导电粉电导率对数的影响

Fig. 1　Dependence of conductivity logarithmic of ATO/TiO_2 conductive powder on cacination temperature

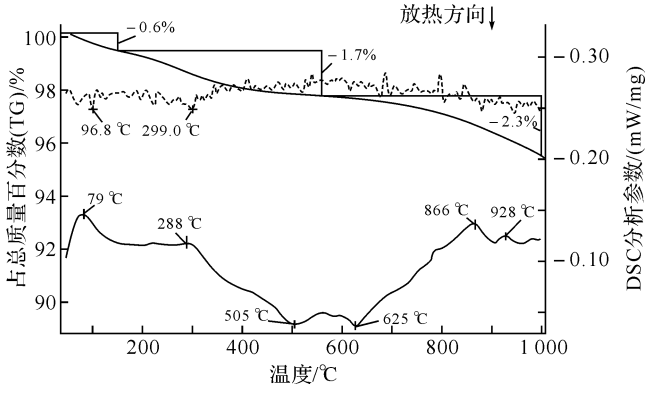

图 2　ATO/TiO_2 导电粉干燥后的的 TG−DSC 曲线

Fig. 2　TG−DSC curves of ATO/TiO_2 conductive powders

2.2　XRD 测试

图 3XRD 衍射结果表明:SnO_2 的晶化从 300 ℃开始变得明显,500 ℃时已十分明显,而 TG−DSC 表明 505 ℃晶化结束. 随着温度的逐步增加,ATO/TiO_2 粉体中只出现三种物质的衍射峰,即锐钛矿型 TiO_2、金红石型 TiO_2 和 SnO_2. XRD 图未出现 Sb 任何氧化物谱线,说明大量 Sb 固溶到 SnO_2 的晶格里. TiO_2 基体 700 ℃以前仍保持锐钛型结构,900 ℃附近方才发生锐钛型向金红石转变,TG−DSC 图为 866 ℃.

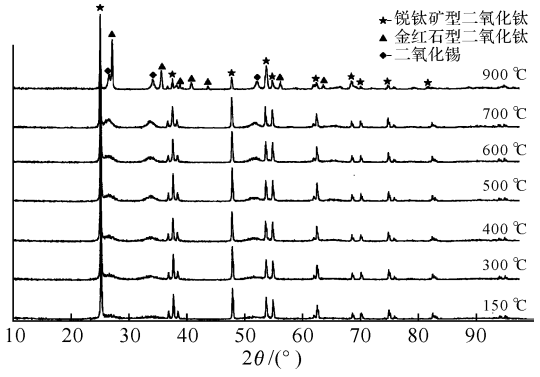

图 3　不同煅烧温度 ATO/TiO_2 导电粉的 XRD 图谱

Fig. 3　XRD spectrum of ATO/TiO_2 conductive powder for different calcination temperature

2.3　XPS 测试

表 1 是 ATO/TiO_2 导电粉体样品 XPS 测试的特征峰. 表 1 表明:ATO/TiO_2 导电粉中存在 Sn、Sb、Ti、O 四种元素,未煅烧粉体 Ti 原始成分为 87.2%,而煅烧后的 Ti 成分为 9.5%～31.8%,这说明 ATO 主要包覆在了 TiO_2 颗粒表面,裸露的 TiO_2 较少. 500 ℃煅烧时,Sb 以 Sb^{5+} 形式固溶在 SnO_2 晶格中;低于或高于 500 ℃时,Sb 以 Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 形式固溶在 SnO_2 晶格中;低于 500 ℃时,Sb^{3+} 趋于向 Sb^{5+} 转变,Sb^{5+} 占主导地位;高于 500 ℃时,Sb^{5+} 趋于向 Sb^{3+} 转变,Sb^{3+} 占主导地位,这 TG-DSC 的实验结果比较一致.

表 1　ATO/TiO_2 导电粉体样品 XPS 测试的特征峰

Table 1　XPS test ESCA peaks of ATQ/TiO_2 conductive powder samples

不同煅烧温度条件下 ATO/TiO_2 导电粉体样品		元素特征峰			
		$Sn3d_{5/2}$(eV)	$Sb3d_{5/2}$(eV)	$Sb3d_{3/2}$(eV)	Ti2p(eV)
		SnO:486.0 SnO_2:486.7	Sb_2O_3:530.0 Sb_2O_5:530.8	Sb_2O_3:539.34 Sb_2O_5:540.14	TiO_2:458.7
150 ℃	未溅射	486.88	529.86 530.68	539.18 540.02	458.69
300 ℃	未溅射	487.07	530.98	540.32	458.97
500 ℃	未溅射	487.03	530.99	540.31	458.91
	溅射 6 min	486.80	530.68	540.02	458.87
700 ℃	未溅射	486.78	530.86	540.33	458.89
	溅射 6 min	486.81	539.86	540.34	458.81
900 ℃	未溅射	486.39	530.57	539.93	458.71
	溅射 6 min	486.44	539.58	539.95	458.77

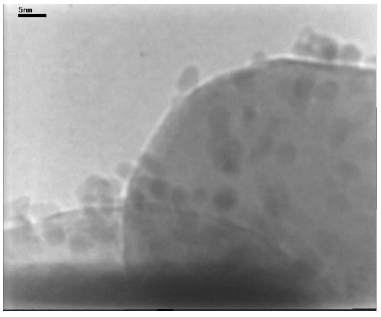

图4 500 ℃煅烧时，ATO/ TiO_2 粉体的 TEM

Fig. 4 TEM of ATO/ TiO_2 powder for 500 ℃

2.4 TEM 测试

图4是 ATO/TiO_2 粉体500 ℃煅烧后的TEM，结果表明：500 ℃煅烧的 ATO/TiO_2 粉体中，非晶态共沉淀混合物 ATO 脱去吸附水，结构水，晶化聚集形成一个个细小的颗粒，大约为1～10 nm，紧密地包覆在 TiO_2 颗粒表面，仍然有一部分 TiO_2 表面是裸露的，这说明 ATO 颗粒不能完全包覆 TiO_2 颗粒的表面，这与 XPS 的表面元素分析的结果一致. $xSnO_2 . yH_2O$ 与 Sb_2O_3 以均相形核的方式生成，此时包覆的形核功很大，无需以 TiO_2 表面为基以降低形核功. 而后，$xSnO_2 \cdot yH_2O$ 与 Sb_2O_3 的混合物(ATO)靠静电引力与范德华力共同作用吸附在 TiO_2 表面；在煅烧过程中，$xSn(Sb)O_2 \cdot yH_2O$(ATO)脱水结晶，晶核周围的原子通过物质的迁移形成一颗颗的纳米晶粒吸附或键合在 TiO_2 表面，(见图4)，界面的缩合反应更强，一定程度地改变了 Sn 的结合能.

3 结 语

TG-DSC、XRD、XPS、TEM、和电导率测试表明：煅烧温度对 SnO_2 的晶化程度，Sb 的价态、ATO/TiO_2 导电粉的导电性产生影响. 电导率-温度($\ln$-T)关系呈抛物线(100～900 ℃)：上坡段(150～400 ℃)，温度增加，无定形 SnO_2 逐渐晶化，电导率增加，导电性上升，溶入 SnO_2 的 $Sb^{3+} \rightarrow Sb^{5+}$ 转变，载流子浓度加大，包膜层多孔结构逐渐致密化；底部平台(400～600 ℃)，SnO_2 晶化结束，$Sb^{3+} \rightarrow Sb^{5+}$ 转变趋于完成，电子散射趋于最低，电导率最大，导电性达到最佳；下坡段(600～900 ℃)，$Sb^{3+} \rightarrow Sb^{5+}$ 转变发生逆转，TiO_2 基体颗粒长大，锐态型向金红石型转变，破坏包膜结构，电导率上升，导电性恶化.

参考文献：

[1] 孔伟华. ITO 靶材在磁控溅射过程中的毒化现象[J]. 无机材料学报，2002，17(5)：1083-1088.

[2] 王银玲，徐雪青，徐刚，等. 锑掺杂纳米 SnO_2 透明导电薄膜的制备与性能研究[J]. 光学仪器，2008，30(8)：68-72.

[3] 胡志强，张晨宁. FTO/ITO 复层导电薄膜的研究[J]. 功能材料，2005，36(12)：1886-1888.

[4] Santos-pena J, Brousse T. Antimony doping effeeting on the electrochemical behavior of SnO_2 thin film electrodes[J]. J Power Sources, 2001, 97：232-237.

[5] Bisht H, Eun H T, Aegerter M A. Comparison of spray pyrolyzed FTO, ATO and ITO coatings forat and bent glass substrates[J]. Thin Solid Films, 1999, 351：109-1114.

[6] Chopra K L, Major S, Pandya D K. Transparent conductors status review[J]. Thin Solid Films, 1983, 102：1-46.

[7] 杨华明，谭宝桥，陈德良，等. 石英基复合导电粉末的制备与应用[J]. 中国粉体技术，2002，8(4)：13-18.

[8] 姚超，吴凤芹，林西平，等. 纳米导电二氧化钛的研制[J]. 涂料工业，2003，33(72)：18-21.

[9] Rockenberger J, Zum F U, Tscher M T, et al. Near Edge X-ray Absoption Fine Structure measurements (XANES) and Extended X－ray Absorption Fine Structure Measurement (EXAFS) of the Valence State and Coordination of Antimony in Doped Nano crystalline SnO_2[J]. J Chem Phys, 2000, 112(9)：4292-4304.

[10] Lipp L, Pletcher D. Preparation and Characterization of Thin Dioxide Coated Titanium Electrodes[J]. Electrochim Acta, 1997, 42(7)：1091-1099.

Effect of calcination temperature on surface crystallization and conductivity of ATO/TiO_2 composite conductive powder

WANG Gui-qing

(Criminal and Investigation Institute of Yunnan Police Officer Academy, Kunming 650093, China)

Abstract: ATO/TiO_2 coated by Sb-doped SnO_2, and conductive composite powders were prepared by wet chemical method. ATO/TiO_2 conductive composite powders were characterized by differential thermal-differential scanning calorimetry (TG-DSC), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) and conductivity test. The research results were the influence of the calcination temperature on the SnO_2 crystallization degree, the Sb valence, the conductivity of the ATO/TiO_2 conductive powder were found. Resistivity-temperature (ρ-T) relations was the U-curve (100—900 ℃). During the uphill (150—400 ℃), temperature increased, amorphous SnO_2 crystallized gradually, and the conductivity increased, $Sb^{3+} \rightarrow Sb^{5+}$, carrier concentration increased, the porous structure of coating layer gradually densed; during the platform at the bottom (400—600 ℃), the crystallization of SnO_2 ended up, $Sb^{3+} \rightarrow Sb^{5+}$ change tended to completion, electron scattering tends to a minimum, the resistivity was the lowest, the conductivity was optical. During the downhill sections (600—900 ℃), $Sb^{3+} \rightarrow Sb^{5+}$ change reversed, TiO_2 matrix particles grow up sharply, the acute-type tended to rutile-type changes, the coated structure was damaged, the resistivity increased, the conductivity deteriorated.

Key words: calcination temperature; ATO/TiO_2 composite conductive powder; surface crystallization

本文编辑:张瑞

☆

(上接第 29 页)

Synthesis of cigarette adhesive and factors of affecting its performance

DONG Gui-fang, GUAN Shi-long*, CHENG Rui, HU Deng-hua, WU Wei

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education and Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A new-style adhesive for cigarette was prepared by modifying the water tolerance and low temperature resistance of polyvinyl acetate (PVAC) emulsion, which was polymerized from vinyl acetate-butyl acrylate-methyl acrylic acid polymer emulsion by semi-continuous seeding emulsion polymerization. The influence of monomer ration, the kinds and amount of emulsifier and initiator, the reaction temperature on properties of emulsion were studied. The results showed that when the ration of vinyl acetate, butyl acrylate and methyl acrylic acid is 17.5∶6.5∶1; the amount of emulsifier and the amount of initiator are 4%—5% and 0.3%—0.4% of the monomer respectively and the polymerization temperature is about 72 ℃, the comprehensive property of copolymer emulsion is better and meet the application requirements of high-speed cigarette adhesive.

Key words: cigarette adhesive; vinyl acetate; modification; copolymer emulsion

本文编辑:张瑞