

六偏磷酸钠对制备 ATO@TiO₂ 导电晶须的影响研究

王明序¹ 高 强^{1*} 高春霞² 葛明桥¹

(1.江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122;2.扬州大学化学化工学院,扬州 225002)

摘 要 采用沉积-共沉淀法,以自制的金红石型纳米 TiO₂ 晶须为载体,六偏磷酸钠(SHMP)为分散剂,加入锡梯的氯盐溶液,制备以掺杂氧化锑的氧化锡为壳、纳米 TiO₂ 为核的导电晶须 ATO@TiO₂。探究 SHMP 添加量、分散时间、pH 等几个因素对 TiO₂ 载体分散处理后负载效果的影响。通过 Zeta 电位测试表征 TiO₂ 浆料的分散性,采用扫描电镜(SEM)、能谱(EDS)、四探针导电测试对 ATO@TiO₂ 导电晶须粉体的形态、导电性能进行表征。结果表明,TiO₂ 晶须载体在 SHMP 添加量为 1.5wt%(相对 TiO₂),pH=8,60℃ 下处理 1.5h 后,分散与包覆效果良好,ATO@TiO₂ 导电晶须粉体的表面电阻率达(1.5±0.2)kΩ·cm。

关键词 导电晶须,六偏磷酸钠,分散性,导电性

Influence of SHMP on the preparation of ATO@TiO₂ conducting whisker

Wang Mingxu¹ Gao Qiang¹ Gao Chunxia² Ge Mingqiao¹

(1.Key Laboratory of Eco-Textiles of Ministry of Education,Jiangnan University,Wuxi 214122;
2.School of Chemistry and Chemical Engineering,Yangzhou University,Yangzhou 225002)

Abstract With a method of sedimentary-coprecipitation,conducting whiskers with titanium dioxide as core and Tin oxide doped with antimony oxide as shell (ATO@TiO₂) was prepared.In the process of preparation,the lab-made rutile nanoscale TiO₂ whisker was used as a carrier,sodium hexametaphosphate (SHMP) as a dispersant and adding a salt solution of Sn and Sb.The effects of adding quantity,time and pH on the dispersion of TiO₂ carrier and the final coating were investigated.Through Zeta potential test,the dispersion characterization of the slurry was characterized,SEM,EDS and pressure slice method were used to test the morphology and conductivity of ATO@TiO₂ powder.The results shown that the addition of SHMP was 1.5% (relative TiO₂) and after a treatment at pH=8,60℃ for 1.5 h,the dispersion and coating effect of TiO₂ whisker were all optimal.The surface resistivity of the tablet powder can reach (1.5±0.2)kΩ·cm.

Key words conductive whisker,SHMP,dispersibility,conductivity

电子科学技术的发展使得导电性能逐渐成为某些行业产品的必备需求,目前工业化生产主要是通过基体材料内添加导电填料,实现产品的导电性能。然而以碳黑为代表的传统导电填料由于颜色较深,使其应用受限。因而开发新型的浅色导电填料成为导电材料研究的一个重要方向。目前在日本等发达国家,浅色导电粉的研发技术已取得大量成果,不少成熟的工艺正在投入到工业化生产,各类产品

被广泛应用在化工、航空、电子等领域^[1-2]。相对而言,国内对此研究起步较晚,目前还处于研发阶段,在产品导电性能方面还存在较大差距。

金红石型 TiO₂ 晶须是一种白色粉体,因晶型结构稳定、绿色无毒、价格低廉等优良特点,成为制备浅色负载型导电粉体的优良载体。马慧等^[3]以锐钛型 TiO₂、碳酸钾为原料采用二步烧结法,制备出金红石型 TiO₂ 晶须;Liu 等^[4]通过微波合成 TiO₂

基金项目:国家自然科学基金项目(21504033);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JUSRP51723B);江苏省高校优势学科建设工程资助项目(苏政办发[2011]-118);产业前瞻与共性关键技术(H201704)

作者简介:王明序(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为浅色导电粉体的制备与开发。

联系人:高强(1983-),男,副教授,博士,主要研究方向为导电材料的制备与开发。

晶须,并在 TiO₂ 表面负载掺杂氧化锡的氧化锡(ATO)导电层,制备了 ATO@TiO₂ 浅色导电晶须。深入研究发现,导电晶须特殊的棒状形态相比传统的粒子型导电粉体,更易于在基体材料体系中分散桥接形成导电网络,复合后材料的导电性能表现更加优异。但由于纳米粒子本身的团聚特性,普通的物理分散方式,如机械搅拌、超声等难以实现载体晶须在反应溶液中良好的分散,这就使得晶须在负载过程中容易由于团聚而出现包覆缺陷,影响包覆效果和最终粉体的导电性。针对于此,在包覆前对纳米 TiO₂ 晶须进行良好的分散前处理显得尤为必要。

六偏磷酸钠(SHMP)是一种常用的工业功能性磷酸盐产品,在选矿、水处理、冶金等领域有着广泛的应用^[5-6]。但目前在负载型产品生产上作为分散剂,并未有太多的应用与开发。本研究以 SHMP 为分散剂,探究了不同条件下分散处理对制备 ATO@

TiO₂ 导电晶须的影响,获得了优化的分散处理工艺,同时也为共沉淀法制备同类包覆型粉体提供了一定的参考。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

钛白粉、K₂CO₃、HCl、NaOH、SnCl₄·5H₂O、SbCl₃、SHMP 等试剂均为分析纯,均来自国药集团化学试剂有限公司。

Zeta 电位与粒径分析仪(Brookhaven 型),美国 Brookhaven Instruments Corporation;扫描电子显微镜(SEM,SU1510 型),日本 Hitachi 公司;全自动四探针测试仪(SZT-2A 型),苏州同创电子有限公司。

1.2 实验方法

以 K₂CO₃ 与钛白粉为原料通过二步烧结法[图 1(a)]制备金红石型 TiO₂ 晶须,详见文献[7]。

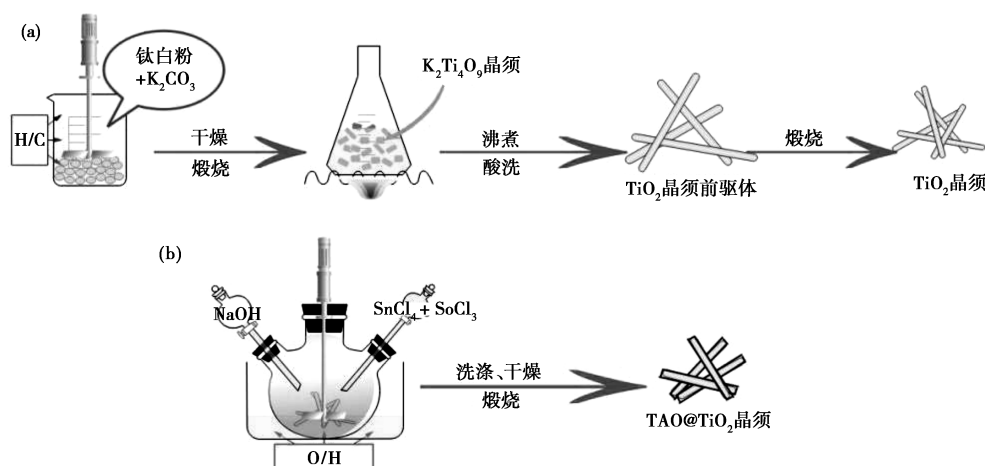


图 1 ATO@TiO₂ 导电晶须制备流程图

[(a) TiO₂ 晶须的制备;(b) ATO@TiO₂ 导电晶须的制备]

将 10g TiO₂ 晶须与 100mL 去离子水混合,加入 SHMP,超声 30min 后,升温、搅拌分散处理,得到 TiO₂ 晶须浆料;将分散处理后的 TiO₂ 晶须浆料调节至特定 pH 后加热升温,在恒定温度下搅拌备用。按照 25%包覆比与 7.5%掺杂比的锡、锑添加量配置反应溶液,具体参数为:5.81g SnCl₄·5H₂O 与 0.293g SbCl₃ 加入 25mL 的盐酸溶液(2mol/L)中,充分溶解至澄清。匀速滴加配置好的锡锑盐溶液于上述配置好的 TiO₂ 晶须浆料中,同时滴加 NaOH 溶液(10g/100mL),保持 pH=3 不变;待滴加包覆完成后,老化 2h,最后经抽滤洗涤、干燥、煅烧,获得 ATO@TiO₂ 导电晶须[图 1(b)]。

1.3 测试表征

采用 Zeta 电位与粒径分析仪测试分散处理后 TiO₂ 晶须浆料的电位值;采用扫描电子显微镜对包覆完成的 ATO@TiO₂ 导电晶须进行形貌测试以及 EDS 表面元素分析;取 0.2g 样品,在 30MPa 下压片 2min,采用全自动四探针测试仪测试包覆完成后 ATO@TiO₂ 导电晶须的导电性能。

2 结果与讨论

2.1 分散与导电性分析

Zeta 电位值是分散体系中粒子之间相互排斥或吸引强度的度量,是表征胶体、浆料等分散系统稳

定性的重要指标。Zeta 电位绝对值越大,体系稳定性越好。一般 Zeta 电位绝对值大于 60,分散系即可认为稳定性非常好。

SHMP 对 TiO_2 晶须的分散前处理过程中,主要有 SHMP 添加量、pH、处理时间与温度 4 个因素对最终 ATO@TiO_2 导电晶须的导电性能存在影响,图 2 为 ATO@TiO_2 导电晶须粉体导电性与以上四因素的关系图。

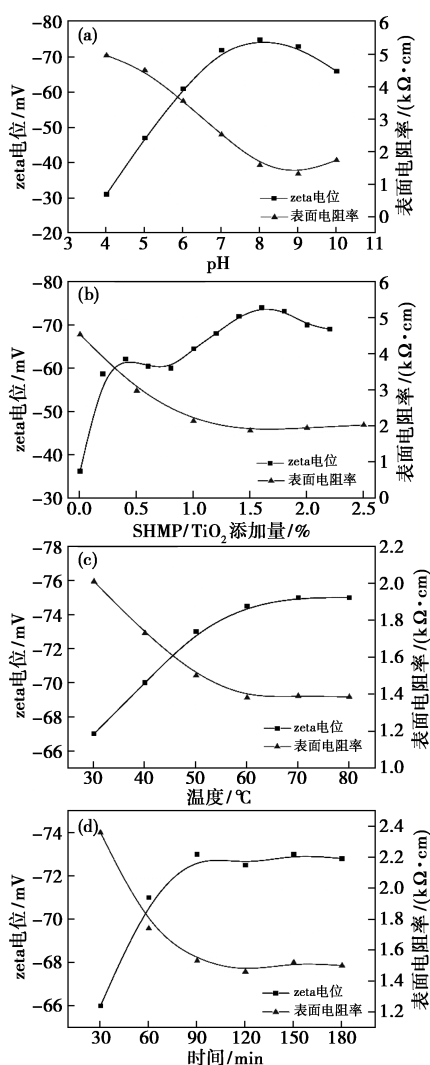


图 2 不同因素处理对 TiO_2 晶须浆料的电位以及 ATO@TiO_2 导电晶须粉体导电性的影响
[(a)pH;(b)SHMP 添加量;(c)温度;(d)时间]

由图 2(a)可见, TiO_2 晶须浆料分散的最佳 pH 为 8~9。在此条件下, TiO_2 晶须浆料的 Zeta 电位绝对值达到最高点, TiO_2 晶须理论分散效果最佳,实际 ATO@TiO_2 导电晶须粉体表面电阻率为 $1.3 \pm 0.2 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$,包覆效果良好。pH 对 TiO_2 晶须浆料电位的影响主要包括两点:首先,pH 增大,使得

溶液中更多的 OH^- 吸附在 TiO_2 晶须粉体表面,粉体表面的双电层结构发生变化,使电位值减小;其次,pH 增大时,碱性的环境有利于 SHMP 在溶液中水解形成 PO_3^{3-} 基团。但当 pH 过高,碱性太强时, ATO@TiO_2 导电晶须粉体的导电性不再提高反而降低,这是因为在依靠电位分散效果已达到极限的情况下,过大的 pH 处理,对后期包覆的锡铈盐溶液溶解形成 ATO 前驱体的过程产生负面作用,导致 ATO@TiO_2 导电晶须粉体导电性变差。

TiO_2 晶须浆料的 Zeta 电位绝对值随着 SHMP 添加量的提高而逐渐增大[图 2(b)],在添加量为 1.5%时,达到峰值;而后随着添加量的继续增加,反而减小后趋于稳定值。分析原因,主要在于 SHMP 初始添加量增加时,溶液中 PO_3^{3-} 基团浓度不断增大,这对 PO_3^{3-} 基团吸附于 TiO_2 晶须晶须表面的行为存在正向的促进作用;当 SHMP 添加量达到饱和状态时, TiO_2 晶须表面离子基团数量将不再增加,Zeta 电位绝对值达到峰值,此时 TiO_2 晶须浆料体系分散、稳定性最佳,包覆后的 ATO@TiO_2 导电晶须粉体表面电阻率为 $1.7 \pm 0.2 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ 。对于继续增加 SHMP 分散剂,电位数反而减少的现象,普遍的解释认为是溶液中过量的反离子(主要 Na^+)对双电层存在压缩作用^[8],表现为电位绝对值降低,溶液粒子出现絮凝,浆料分散性变差。

处理温度的提高与时间的延长,实质目的均为加速或者增大 PO_3^{3-} 基团在 TiO_2 晶须表面的吸附程度。由图 2(c)、图 2(d)可见,相比前两个因素,温度与时间对分散、导电性的影响力都表现较弱,数值变化并不明显,且过长时间、较高温度的处理对包覆的效果反而可能存在反作用。实际经过 60 $^{\circ}\text{C}$ 、1.5 h 处理后,已达到优化效果,此时继续处理,分散效果增加不明显,此时包覆后的 ATO@TiO_2 导电晶须粉体的表面电阻率测试值为 $1.5 \pm 0.2 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

通过沉降实验,对比 SHMP 对 TiO_2 晶须的分散性能,图 3 是固含量为 5% 的 TiO_2 晶须浆料,优化条件下分散处理后与原样在不同时间段的沉降情况;由图 3 分散过程的折线图数据分析,分散样品静置后沉降速度明显变慢;即使经过 2h 的沉降过程,两者高度趋于稳定后,分散处理样品的高度也远高于对比样。这证明经过分散处理后, TiO_2 晶须在溶液中更加蓬松均匀的分散,团聚现象减少;与之相比,原样在外力分散停止后很快聚集,数据显示

30min 后即基本沉降完全,分散性能较差。结合图 4 不同时间,分散过程的实拍图片更可直观反映出两个样品在同样的环境下沉降的细节,证明分散处理后,样品的分散性确实得到提高。

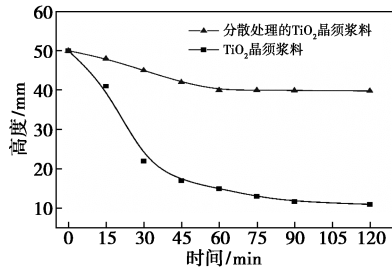


图 3 TiO₂ 晶须浆料随时间变化的沉降高度曲线

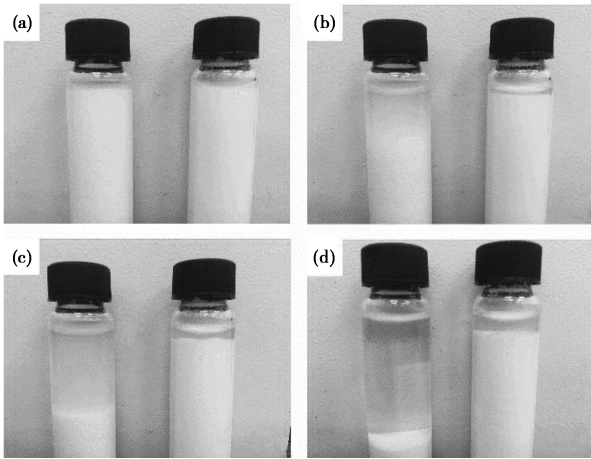


图 4 TiO₂ 晶须浆料不同时间的分散过程对比图
[(a)开始;(b)15min后;(c)30min后;(d)90min后;左边均为 TiO₂ 晶须浆料,右边均为分散处理后的 TiO₂ 晶须浆料]

2.2 形貌与表面元素分析

图 5 为优化条件下分散处理后包覆样品 ATO@TiO₂ 导电晶须的形貌与 TiO₂ 晶须原样包覆粉体的对比图。由图 5(a)可见,原样的 TiO₂ 晶须经过包覆,ATO 未能连续良好地包覆在 TiO₂ 晶须表面;经分散处理后[图 5(b)],TiO₂ 晶须表面雪花状的 ATO 明显增多,膜层也变得连续,包覆效果得到改善,实际导电性测试数据也得到提高。

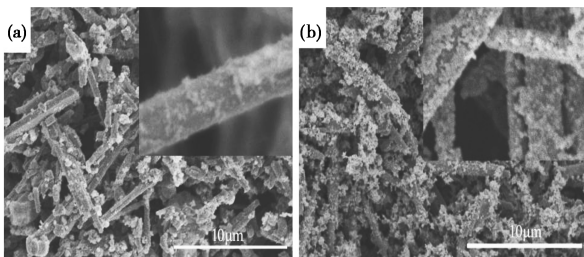


图 5 TiO₂ 晶须原样(a)与 ATO@TiO₂ 导电晶须粉体(b)的 SEM 图

图 6 为包覆样 ATO@TiO₂ 导电晶须与载体 TiO₂ 晶须的 EDS 能谱图,元素分析显示,相对于基体 TiO₂ 晶须,包覆完成的 ATO@TiO₂ 导电晶须粉体 EDS 谱图上出现了锡、锑元素的特征峰,进一步证明了在图 5 的 SEM 图中,TiO₂ 晶须表面的雪花状点层为理想的 ATO 导电层。

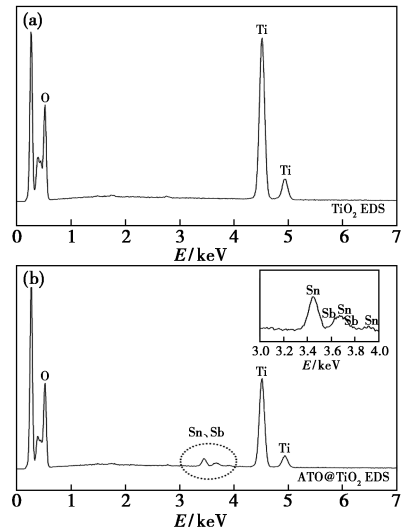


图 6 包覆样 ATO@TiO₂ 导电晶须与载体 TiO₂ 晶须的 EDS 谱图

2.3 分散与包覆机理分析

TiO₂ 晶须粉体在水性溶液中的分散行为是空间堆积叠层与电势排斥共同作用的结果。一方面,TiO₂ 晶须不同于普通 TiO₂ 球体的棒状形态,空间上本身就存在体积排斥而堆积的现象,这有利于 TiO₂ 晶须本身在溶液中均匀分散。另一方面,DLVO 理论^[9]认为,粒子之间因为范德华作用而相互吸引,又因为粒子间的双电层的交联而产生排斥作用,浆料体系的稳定性取决于这两种相互对抗的作用能量的相对大小;当粒子间斥力势能在数值上大于吸力势能,而且足以阻止由于布朗运动使粒子相互碰撞而粘结时,溶液体系处于相对稳定状态;当吸

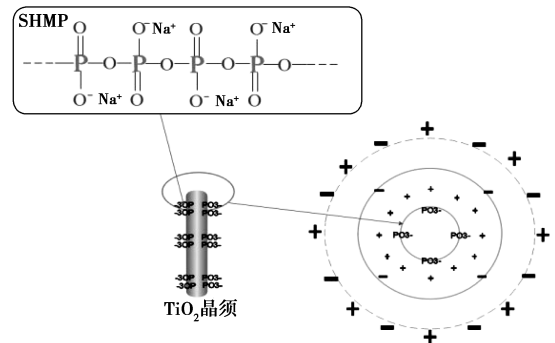


图 7 SHMP 影响分散的作用过程示意图

力势能在数值上大于斥力势能,粒子则将相互靠拢而发生聚沉,因而通过调整两者的相对大小,可以改变溶液系统的稳定性。本研究使用的 SHMP 是一种直链型结构的阴离子分散剂,在水溶液中能产生大量的 PO_4^{3-} 基团,通过化学作用附着在 TiO_2 晶须表面,增加 TiO_2 晶须表面电荷层,此电荷层与和溶液中相反电荷的离子形成双电层,在高电位值下, TiO_2 晶须间斥力作用明显,溶液体系表现出良好的分散性能。分散过程示意图如图 7 所示。

沉积-共沉淀法^[10]是制备负载型功能粉体常用的方法之一,在经过 SHMP 分散的 TiO_2 晶须浆料中滴加锡锑离子盐溶液,同时滴加碱性沉淀剂控制 pH,溶液中锡锑离子由于库伦静电力富集、成核于 TiO_2 晶须表面。随着沉淀反应的持续进行,晶核不断生长^[11],形成 ATO 前驱体的沉淀微粒,最终成片状完整包覆在 TiO_2 晶须表面(包覆过程如图 8 所示)。这是典型的晶体异相成核生长过程,因而为了包覆更加完整,就必须在包覆前对 TiO_2 晶须进行充分的分散处理, TiO_2 晶须分散越好(晶须间形成足够的空隙),离子溶液越能均匀地分布在 TiO_2 晶须周围,并吸附在 TiO_2 晶须表面成核生长。相反,在 TiO_2 晶须分散不均匀的情况下,一方面形成由于团聚未能吸附前驱体的缺陷区域,导致包层效果变差,导电性不佳;另一方面,成核吸附区可能由于离子浓度增大,产生均相成核生长的过程(锡锑离子以自己为核,沉淀成微粒),造成锡锑包覆剂的浪费。综合以上分析,分散处理对于 TiO_2 晶须包覆 ATO 的最终效果有着重要影响。

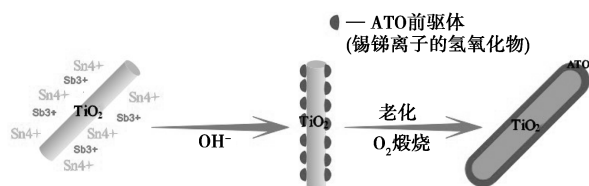


图 8 锡锑离子成核生长的包覆过程示意图

3 结论

在沉积-共沉淀法制备 $\text{ATO}@\text{TiO}_2$ 导电晶须前,以 SHMP 作为分散剂对 TiO_2 晶须载体进行分散预处理,对改善包覆效果,提高 $\text{ATO}@\text{TiO}_2$ 导电晶须粉体导电性能有促进作用;通过单因素的对比实验,探究出优化的分散工艺条件为: pH 在 8~9

时,SHMP 添加量为 1.5%,温度为 60℃,分散处理 1.5h。此实验参数下包覆完成的 $\text{ATO}@\text{TiO}_2$ 导电晶须粉体,经过压片导电性测试,表面电阻率为 $1.5 \pm 0.2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 。由 SEM 图,经过分散处理后,雪花状的包覆层虽然依旧存在缺陷(包覆工艺有待优化),但是相比未经分散处理的 TiO_2 晶须原样,改善效果明显;经 EDS 测试显示,导电晶须表面存在锡锑的元素峰,证明 TiO_2 晶须表面的包覆层确实为 ATO。

参考文献

- [1] Yoo B, Kim K, Lee S H, et al. ITO/ATO/ TiO_2 triple-layered transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2008, 92(8): 873-877.
- [2] Shuo W U, Zhao Q, Miao D, et al. Synthesis and characterization of Sb-doped $\text{SnO}_2-(\text{CeO}_2-\text{TiO}_2)$ composite thin films deposited on glass substrates for antistatic electricity and UV-shielding[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(10): 189-193.
- [3] 马慧, 高强, 刘婉婉, 等. $\text{AZO}@\text{TiO}_2$ 导电晶须制备工艺优化及其应用[J]. 化工新型材料, 2017, 45(1): 226-228.
- [4] Liu W W, Wang Y Y, Ge M Q, et al. One-dimensional light-colored conductive antimony-doped tin oxide@ TiO_2 whiskers: synthesis and applications[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(1): 619-627.
- [5] Yang H, Zhang L J, Guo X Z, et al. Effect of sodium hexametaphosphate on the dispersion of nanometer silicon carbide whiskers in aqueous media[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41: 190-192.
- [6] 陈华东, 曾波, 戴元华, 等. 六偏磷酸钠的应用及制备技术[J]. 无机盐工业, 2010, 42(2): 9-11.
- [7] 葛明桥, 高强, 马慧, 等. 一种导电二氧化钛晶须的制备方法: 中国, CN104630898A[P]. 2015-05-20.
- [8] Xia Q B, Li Z. Investigation of action mechanism between sodium hexametaphosphate and serpentine[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2002, 22(2): 51-54.
- [9] Zbigniew Adamczyk, Paweł Weroński. Application of the DLVO theory for particle deposition problems[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1999, 10: 137-226.
- [10] 张怡青, 刘家祥. 共沉淀法制备六方相 ITO 纳米粉体及其光电性能[J]. 无机化学学报, 2017, 33(2): 249-254.
- [11] Pawlak D A, Kagamitani Y, Yoshikawa A, et al. Growth of Tb-Sc-Al garnet single crystal by the micro-pulling down method[J]. Journal of Crystal Growth, 2001(226): 341-347.

收稿日期: 2018-06-13