

# 界面活性劑油胺與十八烯對熱裂解法製備奈米氧化錫材料型態之影響

\*陳銘仁<sup>1</sup> 王聖璋<sup>1</sup> 蔣瑞光<sup>2</sup>

<sup>1</sup>南台科技大學奈米科技研究所 <sup>2</sup>遠東科技大學材料科學與工程所  
(NSC97-2221-E-218-005-MY3)

本研究以氧化錫粉末為原料，利用長鏈有機酸油酸(OA)加熱溶解SnO形成油酸錫錯化合物，接著加入十八烯(ODE)當作前驅物溶劑，並以油胺(OLA)為界面活性劑，熱裂解形成氧化錫分子而後自組裝，合成出不同型態之SnO奈米結構。結果顯示，以Hot-Injection方式注入油胺，在短時間快速反應形成SnO奈米薄片，其產物大小約80-100 nm的正方形狀物；而在油酸錫前驅物添加了溶劑十八烯(ODE)後，注入油胺(OLA)，其產物型態由薄片變成立方體，其尺寸約250 nm-300 nm，經實驗判斷此立方體是經由溶劑十八烯(ODE)的添加造成界面活性劑油胺(OLA)濃度改變，形成薄片向某一晶面快速自組裝堆疊形成SnO奈米立方體。

關鍵字：氧化錫、熱裂解、油胺

## 1. 前言

奈米尺寸材料與結構，可以藉由不同的製程技術合成出不同尺寸大小與晶體形狀，為材料物理提供了許多新的研究模型，進展與新的理論。從零維的奈米粉體[1]，一維的奈米絲(nanowire)、奈米棒(nanorod)[2]或奈米管，到二維的奈米薄膜、奈米帶[3]，三維結構的纖維[4]、中介孔結構(mesoporous)[5]等奈米結構，都可藉由不同的氣相或液相方式來合成。近年來，由於氧化錫材料具有高導電度及透光度使其被廣泛應用，較常見的相為二價錫離子的SnO與四價錫離子的SnO<sub>2</sub>。

其中，奈米結構之氧化錫SnO有許多重要的應用，常被作為P型半導體[6]、鋰離子二次電池陽極材料[7]、太陽能材料[8]。而作為鋰電池的二次電池負極材料，其具有較高的理論電容量(875 mA·h/g)、遠高於常用石墨(372 mA·h/g)的鋰離子負極材料。

在一些關於氧化錫型態控制上的文獻，其中Jiajia Ning等人以SnCl<sub>2</sub>為原料，添加界面活性劑十八烯(ODE)與油胺(OLA)做熱裂解反應，之後藉由注入不同H<sub>2</sub>O的量來控制奈米氧化錫材料的型態，其奈米氧化錫型態從塊狀經由注入少許H<sub>2</sub>O變為巢狀，再增加少許H<sub>2</sub>O後型態逐漸變成雙錐狀的SnO奈米晶體[9]。

而本研究同樣的以熱裂解法，但利用長鏈有機酸油酸(OA)加熱溶解SnO粉末形成油酸錫前驅物，使用Hot-Injection方式注入界面活性劑油胺(OLA)熱裂解前驅物並自組裝形成SnO奈米薄片。接著於油酸錫前驅物加入溶劑十八烯(ODE)，經Hot-Injection方式注入油胺(OLA)後，自組裝形成SnO奈米立方體結構。

## 2. 實驗方法

### 2.1 實驗藥品

實驗使用藥品為氧化錫粉末(SnO, 95%; SHOWA, JAPAN)，使用溶劑為油酸 OA (Oleic acid, 80%; SIGMA-ALDRICH, Germany)，界面活性劑為油胺 OLA (Oleylamine, 80%; ACROS, USA)與十八烯 ODE (1-Octadecene, 90%; ACROS, USA)。

### 2.2 以熱裂解法注入 OLA 合成 SnO 奈米薄片

使用SnO粉末與油酸(OA)在1mmol:3mmol比例下，在氬氣下250°C攪拌一段時間，溶液顏色由黑色轉為黃褐色，合成油酸錫前驅物。

前驅物合成後，同樣於氬氣下250°C加熱後，將界面活性劑油胺(OLA)以Hot-Injection方式注入6mmol，在這裡油胺可以當成是結晶促使劑，注入後，其溫度瞬間降至160°C，約1~2 min回溫，此時觀察在230°C其溶液顏色由黃褐色變為黑褐色，代表熱裂解反應完成，經回溫250°C反應一段時間後，再將產物以大量的丙酮加以離心清洗，得到褐色的粉末。

### 2.3 添加 ODE 合成 SnO 奈米立方體

此製程與前項不同之處在於注入油胺(OLA)前，其前驅物添加十八烯(ODE)6mmol，在氬氣下於250°C攪拌一段時間，溶液顏色由黑色轉為黃褐色，合成油酸錫與ODE之混合溶液前驅物。

同樣於氬氣下250°C以Hot-Injection方式注入油胺(OLA)6mmol，經注入後，其溫度瞬間降至190°C，約1~2min回溫，同樣觀察到在230°C其溶液顏色由黃褐色變為褐色，代表熱裂解反應完成，而生成的產物再以大量的丙酮反覆離心清洗，即可得黃褐色的粉末。

### 2.4 儀器鑑定

實驗以X-光繞射儀(XRD)鑑定材料的相。並對照JCPDS找出符合之晶相，使用的儀器型號為Shimadzu XRD-6000。以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察樣品之表面形貌，使用的儀器型號為JEOL JEM-6701F之SEM。穿透式電子顯微鏡(TEM)分析，本實驗使用二種不同之TEM進行分析，先使用儀器型號為JEOL JEM-1230 120kV之TEM，使用的加速電壓為100kV，先初步觀察樣品形貌與大小。

再使用FEG-STEM做選區繞射找出樣品之成長方向，儀器型號Philips Tecnai G2 F20 FEG-STEM，使用的加速電壓為200kV。

### 3. 結果與討論

#### 3.1 SnO 奈米薄片鑑定

製備出油酸錫後，要使 SnO 奈米粒子析出需加入結晶促使劑，經由不同實驗測試，使用油酸(OA)能促使起始反應物 SnO 粉末溶解。在此實驗中，界面活性劑為油胺(OLA)，以 Hot-Injection 方式注入後，即形成產物，經由離心清洗後，以 XRD、TEM 做鑑定。

在製程中發現，當油胺注入後溶液溫度從 250°C 降至 160°C，回溫時間約 1~2min，當回溫至 230°C 時，顏色由褐色迅速變為黑褐色，初步判定可能在溫度回溫時就形成產物。

經由 XRD 鑑定，觀察產物的相有何變化，看其反應時間是否在瞬間完成。結果顯示，圖 1 分別為在氬氣下回溫至 250°C 後反應時間 0 min、5 min 和 10 min 之 XRD。經 XRD 鑑定其明顯峰值對應於晶面 (101)，(002)，(200)，(112)，(211)，(202)，和 (220)，比對為 tetragonal 的 SnO (JCPDS No. 06-0395)。發現反應時間為 0 min 時就有結晶產生，而在 5 min 和 10 min 結晶都與 0 min 時峰值無明顯改變。所以可以初步得知，其熱裂解其反應時間相當快速，於回溫時間短時間形成產物。

圖 2 為以 Hot-Injection 方式注入油胺之 TEM 照片，圖 2(a)為注入油胺後，反應時間 5 min，可以看到粉末形狀接近正方體，大小約 80 nm~100 nm。另外，對於電子束的穿透性很好且均勻，能看到二片產物的堆疊情形，故可以判斷其型態是奈米薄片。圖 2(b)為注入油胺後，反應時間為 10 min，與圖 2(a)相比，二者形態上變化不大，都同為正方薄片狀。

為觀察此奈米薄片的成長方向，利用 FEG-TEM 分析並做電子束繞射，其分析結果如圖 3 所示，圖 3(a)為低倍率型態影像，其型態為大小約 100 nm 左右，且透光性良好的四方薄片狀。圖 3(b)為對此奈米薄片做選區繞射，確認其為 [001] zone pattern。正方體的兩邊分別是 a 軸 (110) 面和 b 軸 (110)面方向成長形成薄片狀。

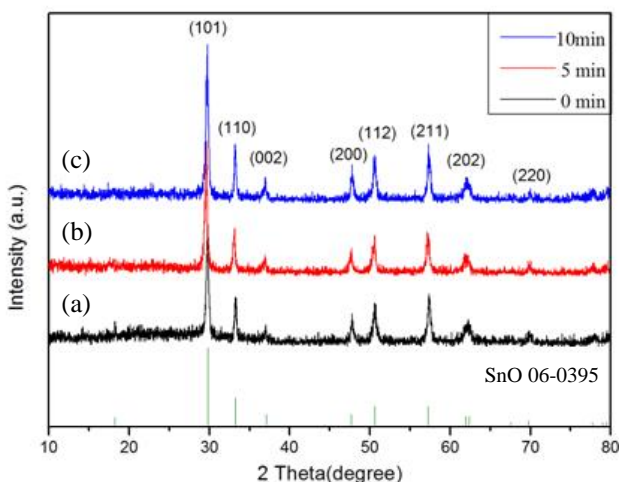


圖 1：SnO 奈米薄片 XRD 圖，(a)反應時間 0 min (b)反應時間 5 min (c)反應時間 10 min。其相比對為 Tetragonal 之 SnO 相 (JCPDS No. 06-0395)。

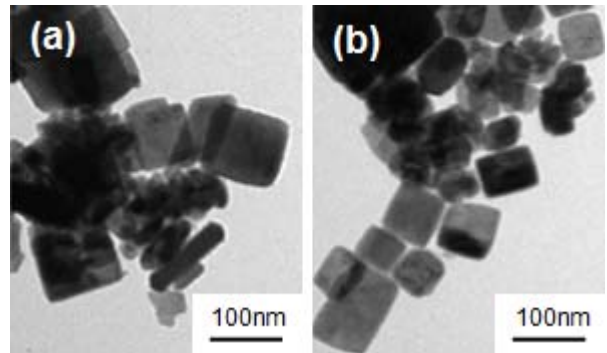


圖 2：SnO 奈米薄片之 TEM (a)反應時間 5 min (b)反應時間 10 min。

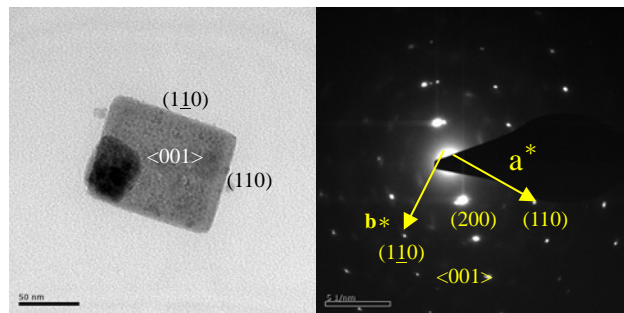


圖 3：奈米薄片之 FEG-TEM 圖，(a)為 TEM 低倍率奈米薄片型態影像，(b)選區繞射。

#### 3.2 SnO 奈米立方體

SnO 粉末與油酸和溶劑 ODE 比例為 1mmol : 3mmol : 6mmol，在氬氣下 250°C 攪拌一段時間後，其溶液呈黃褐色，再以 Hot-Injection 方式注入油胺(OLA)進行熱裂解，溫度一樣為 250°C，注入後其溫度從 250°C 降至 190°C，在氬氣氣氛環境下回溫至 250°C 後，反應 5min 及 30min。而在回溫至 230°C 時，發現其溶液顏色由黃褐色迅速變為褐色，代表熱裂解反應完成，判定可能在溫度回溫時就形成產物。再經由離心清洗後以 TEM、XRD、SEM 鑑定和觀察型態。

圖 4 為經由 XRD 鑑定其相。圖 4(a)為經由溶劑 ODE 混合後，取樣離心後之粉末，鑑定後為非晶質的相，判斷為前驅物已完全溶解於 ODE 中。圖 4(b)、5(c)為 Hot-Injection 注入油胺後，在氬氣氣氛環境下回溫後反應 5min 及 30min，都為 tetragonal 晶系的 SnO (JCPDS No. 06-0395)。其二者峰值強度無明顯改變，此代表短時間內就已經自組裝完成。

再以 SEM 觀察其型態，如圖 5 所示。5(a)為起始原料 SnO 粉末，5(b)是經溶劑 ODE 溶解後，形成黃褐色溶液，取樣離心清洗後，由 SEM 觀察為無結晶之混合產物。再與 XRD 互相比較，可以確定 SnO 粉末已經完全溶解。圖 5(c)、(d)以 Hot-Injection 注入油胺後，反應時間 5 min，由 SEM 觀察形態，其形態為一個大小約 250 nm~300 nm 立方體的三維結構。圖 5(e)、(f)同樣是以 Hot-Injection 注入油胺，不同的是將其反應時間拉長至 30 min，發現一樣為立方體的結構，結構大小也無太大變化。

以 TEM 觀察產物型態，如圖 6 所示，圖 6(a) (b)分別為注入油胺後，反應時間 5 min 和 30 min，可以發現型態為大小約 200 nm 正方形或長方形，而由於其側邊有些許鋸齒狀

的小粉末，初步判斷可能是在此一晶面有許多小單元自組裝形成成立方體。

為觀察此立方體成長方向，其分析結果如圖 7 所示，圖 7(a)為低倍率型態影像，經觀察其型態為大小約 200~250 nm 左右的一個近似正方形，由其透光性觀察，其電子束方向已經很厚，導致不透光，與 SEM 觀察結果相符。7(b)為對此奈米立方體做選區繞射，確認其晶格面後將此二圖對照，發現是由 tetragonal 晶相的 a 軸(110)面和 b 軸(1 $\bar{1}$ 0)面方向成長形成四方面，且往[001]方向持續成長形成立方體形態。

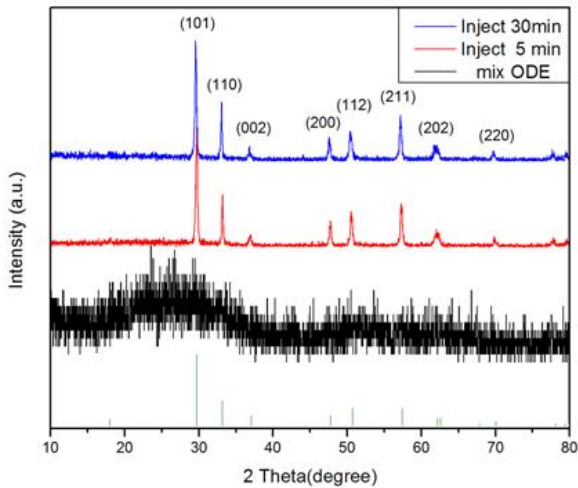


圖 4：XRD 圖，(a) ODE 溶劑混合之前驅物，(b) Inject 油胺後，反應時間 5 min，(c) Inject 油胺後，反應時間 30 min。其相經比對為 tetragonal 之 SnO (JCPDS no. 06-0395)。

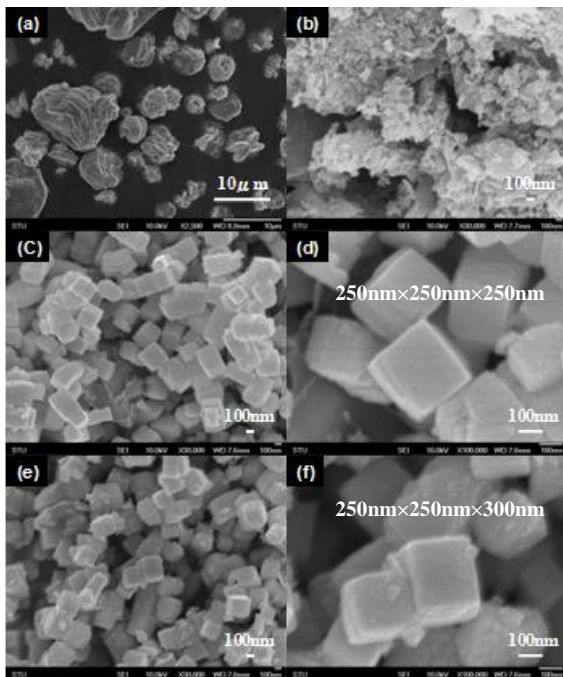


圖 5：SEM(a)起始反應物之 SnO 粉末，(b)添加 ODE 之黃褐色前驅物。(c)(d)注入油胺後，反應 5 min，(e)(f)注入油胺後，反應 30 min。其反應後都為奈米立方體之型態。

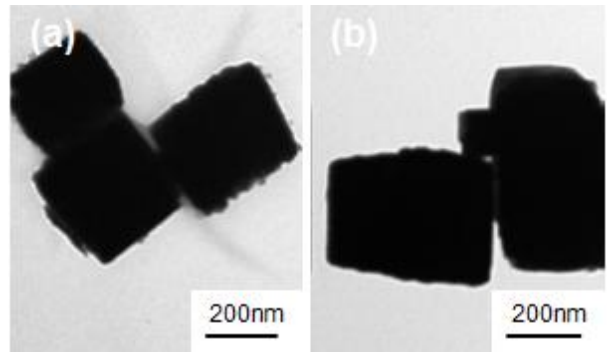


圖 6：SnO 奈米立方體之 TEM (a)反應時間 5min (b)反應時間 30 min。

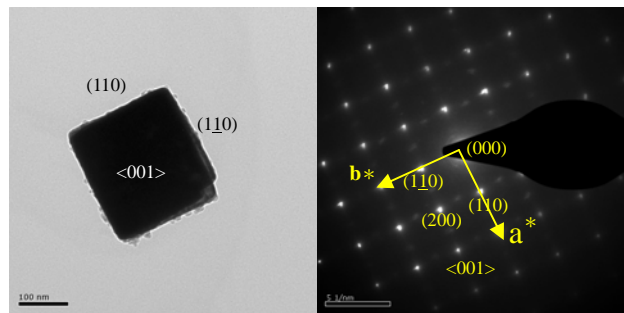


圖 7：奈米立方體之 FEG-TEM 圖，(a)為 TEM 低倍率奈米立方體型態影像，(b)選區繞射。

### 3.3 成長機制

本實驗之 SnO 結構可以分為兩種，第一種為正方體奈米薄片，其兩邊為(110)與(1 $\bar{1}$ 0)平面，薄邊為(001)平面。當在前驅物添加 ODE 再注入 OLA，則形成奈米立方體。圖 8 為此奈米氧化錫材料的成長示意圖。當熱裂解反應發生時，油酸錫分子裂解而形成 SnO 奈米粒子，此時粉體為非晶質結構。當 OLA 添加於反應系統中，SnO 奈米粒子快速成長為薄片狀的單元，顯示 OLA 可能會吸附在(001)平面，抑制 c 軸方向的平面成長，使奈米粒子自組裝成薄片狀結構。

若在前驅物添加 ODE 再注入 OLA，由於 OLA 濃度受到 ODE 影響，其吸附於(001)平面的濃度改變，而使奈米薄片慢慢堆疊成立方體結構。此結果可以在部分 TEM 觀察中看出來 SnO 立方體是由一片片小的薄片狀結構自組裝形成巨大的立方體結構，如圖 7 所示。這結果與 Jiajia Ning 等人製備的 SnO 結構其成長方向為(110)面向[001]成長形成薄片，再堆疊成巢狀結構或雙錐狀結構，成長機制類似。但不同之處在於本實驗起始原料使用金屬錫，而造成其生成奈米結構的型態完全不同。

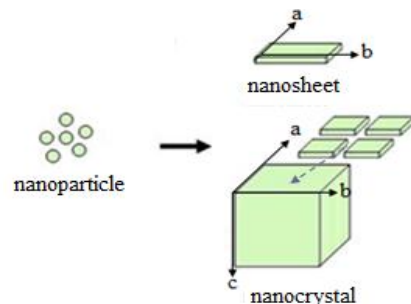


圖 8：奈米氧化錫材料型態成長示意圖。

#### 4. 結論

本實驗以熱裂解法將油酸錫前驅物溶解，再使用 Hot-Injection 方式快速熱裂解製備各種氧化錫結構與型態。並添加 OLA 與 ODE 來控制其粉體型態。結果顯示，油酸錫前驅物於 250°C 注入 OLA 後，經熱裂解形成 100 nm×100 nm 的 SnO 奈米薄片。而當油酸錫前驅物中添加了溶劑 OLA，於 250°C 注入 OLA 經熱裂解後，形成大小 250 × 250 × 250 nm<sup>3</sup> 之 SnO 奈米立方體，其形成原因是由於添加了溶劑 ODE，造成 OLA 濃度改變，因此導致由原本許多小的薄片快速往[001]面堆疊，而形成均一性良好的 SnO 奈米立方體。

#### 誌謝

本計劃承國科會 NSC97-2221-E-218-005-MY3 經費支助，特此感謝。

#### 參考文獻

- [1] J. Ba, J. Polleux, M. Antonietti and M. Niederberger, *Adv. Mater.*, 17, 2509-2512, (2005).
- [2] L. Zanotti, M. Zha, D. Calestani, E. Comini and G. Sberveglieri, *Cryst. Res. Technol.*, 40, 932-935, (2005).
- [3] Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science*, 291,1947, (2001).
- [4] Y. Wang, I. Ramos and J. J. Santiago-Avil'es, *Nanotechnology*, 18, 295601, (2007).
- [5] L. Qi, J. Ma, H. Cheng, and Z. Zhao, *Langmuir*, 14, 2578-2581, (1998).
- [6] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa and T. Miyasaka, *Science*, 276, 1395, (1997).
- [7] M. Forster, *Energy*, 29, 789, (2004).
- [8] M. Banerjee and S. Roy, *Chem. Commun.*, 534, (2003).
- [9] J. Ning, T. Jiang, K. Men, Q. Dai, D. Li, Y. Wei, B. Liu, G. Chen, B. Zou and G. Zou, *J. Phys. Chem. C*, 113(32), 14140-14144, (2009)