

热处理工艺对二氧化锡雾化粉粒度及均匀性的影响

谢 斌,周海涛,段海洋

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所,河南 洛阳 471023)

摘 要:以 Sn 为原料采用电弧等离子雾化工艺制备出四方相未完全氧化的纳米二氧化锡粉末,在空气气氛条件下,研究采用不同热处理工艺,氧化锡粉末生长速率与温度的关系。采用不同热处理温度和保温时间的热处理工艺对原始氧化锡粉末进行了热处理。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等方法对样品进行了成分和形貌分析。试验结果表明,采用等离子雾化法制备的氧化锡粉末,其晶粒尺寸随温度呈两段式增长,合适的热处理工艺可以改善粉末的粒度均匀性。

关键词:二氧化锡;纳米;热处理

中图分类号:TQ138.2 **文献标识码:**A

Effect of Heat Treatment Process on Particle Size and Uniformity of SnO₂ Atomized Powder

XIE Bin, ZHOU Haitao, DUAN Haiyang

(Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China)

Abstract: Incomplete oxidation nano SnO₂ powder with tetragonal phase was prepared by arc plasma process with Sn as raw material. The relationship between the growth rate and the temperature of SnO₂ powder was studied by different heat treatment process. The original SnO₂ powder was heat treated with different temperatures and holding time. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were used to analyze the compositions and morphologies of the samples. The experimental results showed that the grain size of SnO₂ powder prepared by plasma atomization increased in two stages with temperature, and the proper heat treatment process could improve the particle size uniformity.

Keywords: SnO₂; nanometer; heat treatment

二氧化锡粉末在 ITO 靶材、陶瓷电极、化学试剂、陶瓷釉料、气敏材料等领域有着广泛的应用^[1]。近年来,国内外关于氧化锡粉末的制备方法有大量的研究报告^[2],主要的制备工艺有水热法、化学沉淀法、溶胶凝胶法等。这些方法的优点在于容易通过对反应工艺及参数方面的精确控制获得高粒度均匀的二氧化锡粉末,但是粉末存在团聚严重、难以分散的问题,不宜通过后续的热处理工艺制备微米级别的二氧化锡粉末^[3-5]。采用电弧等离子雾化工艺制备纳米氧

化锡粉末的优势是容易获得高分散的二氧化锡粉末,但是由于该方法温度场不易精确控制,导致物料受热不均匀,所制备的粉末存在粒度局部不均匀的问题,限制了其在相关领域的广泛应用。作者前期通过对粉碎分级工艺的研究,制备出了均匀性较好的二氧化锡粉末,但是粉碎分级工艺容易向粉体中引入杂质^[6]。此次将从热处理工艺的角度,研究热处理工艺对雾化法制备的二氧化锡粉末粒度均匀性的影响,拟通过热处理工艺来改善二氧化锡粉末产品的均匀性,使得二

收稿日期:2020-09-28

作者简介:谢斌,男,硕士,主要从事铝合金、铝基复合材料制备及应用方面的研究。E-mail: xiebin@725.com.cn

氧化锡粉末既能保持雾化法制备粉末的高分散性,又能兼具化学湿法工艺制备粉末的高均匀度优点,提升雾化法制备二氧化锡粉末产品的市场竞争力。

1 试验

由于电弧等离子雾化工艺的固有特点,其生产过程中会产生2种纳米氧化锡粉末,分别为原始粉末A及原始粉末B,在微米氧化锡粉末生产过程中,需要将2种纳米氧化锡粉末进行混合,以保证最终产品粒度大小的一致性。试验采用的纳米二氧化锡原始粉末A及B,其BET比表面积分别为 $23.48 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $10.73 \text{ m}^2/\text{g}$ 。采用马弗炉研究不同热处理温度和保温时间对粉末形貌的影响。采用X射线衍射仪(XRD, BRUKER D8 ADVANCE)对粉末原料进行物相分析,采用Quanta 600型扫描电镜对热处理后粉末的形貌进行观测,采用JW-DA型氮吸附比表面积测试仪测定粉末的比表面积。

2 结果与分析

2.1 原始粉末的物相形貌分析

图1为2种纳米原始氧化锡粉末的XRD图谱,其中PDF#77-452为 SnO_2 衍射标准卡片。从图1中可见,原始粉末A中明显存在少量的 SnO ,而原始粉末B中几乎看不到 SnO 的衍射峰;原始粉末A的 SnO_2 的衍射峰强度较原始粉末B的低,结晶度较差,说明原始粉末B的氧化程度较原始粉末A的高。从粉末比表面积的数据来看,原始粉末A的比表面积远大于原始粉末B的,粉末的颗粒要比原始粉末B的更细小,细小颗粒的来源可能主要是未完全氧化的 SnO 。从外观衍射方面分析,原始粉末A的颜色呈棕黄色,而原始粉末B的颜色呈灰白色,除了与纳米粉末的尺寸效应有关以外,与粉末的氧化程度也有关,粉末颜色越白,粉末的纯度越高,氧化越

充分。

图2为2种原始粉末的电镜照片,从图中可以看出,多数粉末的形状呈土豆形,个别颗粒的形状不规则,棱角比较分明。图2显示粉末中夹杂的最大颗粒尺寸在 500 nm 以上,最小的颗粒尺寸在 100 nm 以下,甚至更细小,2种粉末粒度大小极不均匀。

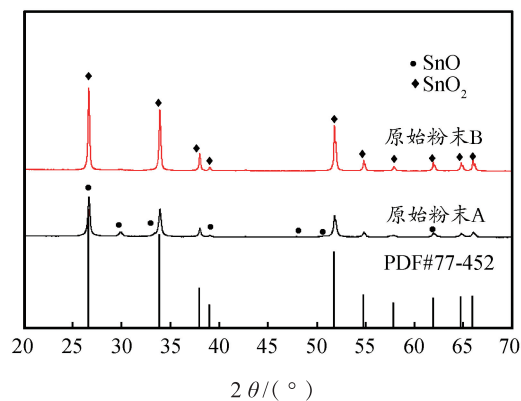


图1 原始纳米粉末的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of original nano SnO_2 powders

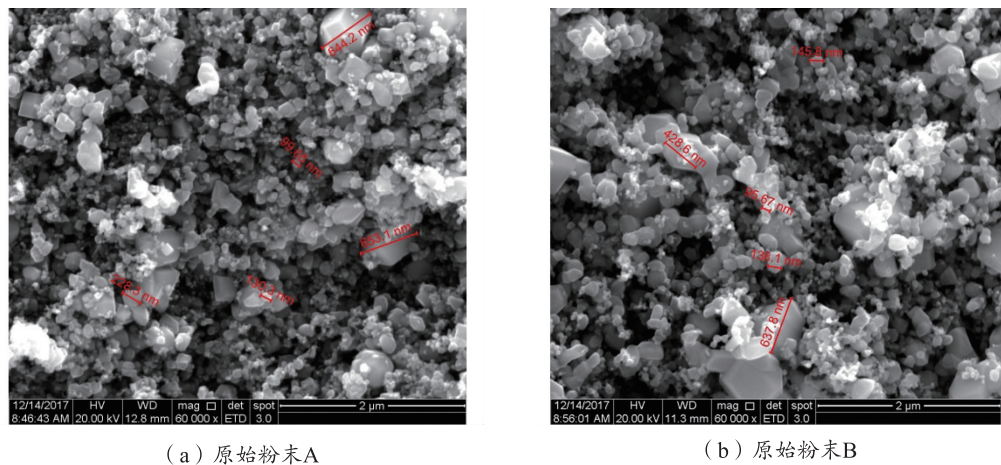
2.2 理论计算

为了改善粉末粒度的均匀性,需要研究粉末的热处理工艺,采用阿勒尼乌斯公式,计算粉末的生长活化能。

$$D = D_0 K t \cdot \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

其中, D 为最终晶粒大小, D_0 为原始晶粒大小, K 为常数, t 为热处理时间, Q 为晶体生长活化能, R 为玻尔兹曼常数, T 为热处理温度。

根据晶体生长理论^[7-8],通过 $\ln D - 1/T$ 图,可求得晶体的生长活化能。有研究表明^[9],Sb掺杂 SnO_2 粉末,在不同温度范围内晶粒的生长方式不一样。所以有必要研究不同温度下氧化锡粉末的生长方式。根据不同温度范围内氧化锡的晶核生长活化能,制定合理的氧化锡粉末的热处理工艺。由于粉末中夹杂的细小颗粒的活化能与大颗粒的活化能不同,可通过在粉末活化能拐点温度保温以及制定合适的热处理温度来改善粉末粒度的均匀性。原始粉末A及原始粉末B经热处理后的比表面积大小见表1,热处理工艺为 $400 \sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下保温3 h。根据不同温度下粉末比表面积的大小及式(1)绘制氧化锡原始粉末的晶体生长活化能曲线图(见图3)。



(a) 原始粉末A

(b) 原始粉末B

图 2 2 种原始纳米粉末的 SEM 图谱

Fig. 2 SEM images of original nano SnO₂ powders

表 1 不同热处理温度下原始粉末 A 及原始粉末 B 的比表面积

Table 1 Specific surface area of original SnO₂ powder at different heat treatment temperatures

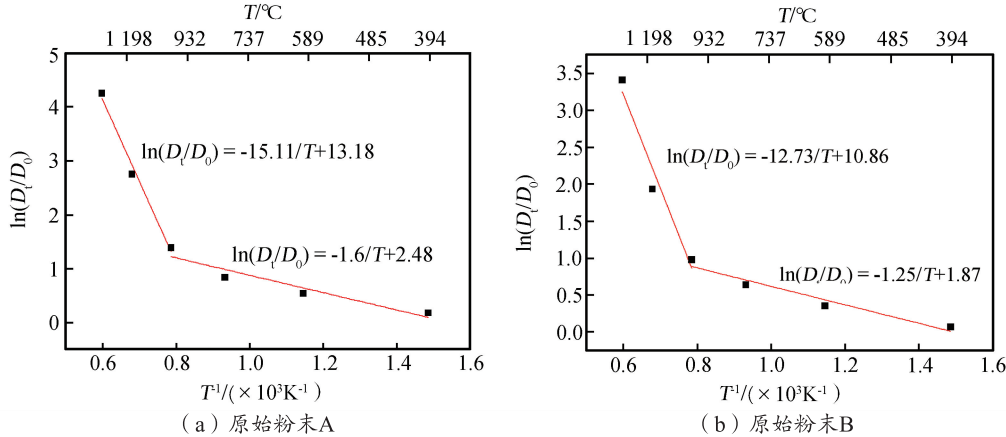
温度/℃	原始粉末 A/(m ² /g)	原始粉末 B/(m ² /g)
0	23.480	10.730
400	19.520	10.060
600	13.702	7.531
800	10.144	5.670
1 000	5.850	4.040
1 200	1.500	1.550
1 400	0.335	0.355

从图 3 中可看出,原始粉末 A 和 B 在 1 000 ℃ 以上的生长活化能远远大于 1 000 ℃ 以下的。原始粉末 A 和 B 不同温度段的生长活化能不同,粉末粒度的快速长大在 1 000 ℃ 以上,1 000 ℃ 以下粉末粒度长大较慢。所以要改善粉末粒度

均匀性,使得粉末中过细的、活性较高的小颗粒快速长大,热处理工艺须在 1 000 ℃ 进行调整。

2.3 热处理工艺对粉末形貌的影响

将原始粉末 A 和 B 进行充分混匀,分别采用 900 ℃、1 200 ℃、1 350 ℃、1 450 ℃ 保温 3 h 的工艺进行热处理,热处理后粉末的形貌如图 4 所示。从图 4 中可以看出,随着热处理温度的提升,粉末的颗粒尺寸逐步增大,在 1 450 ℃ 有明显的烧结颈存在,粉末形成硬团聚。热处理温度为 900 ℃ 时,样品接近无定形态,随着温度升高至 1 200 ℃,样品由无定形向四方 SnO₂ 转化^[10],但晶体结构不完整,缺陷比较多,系统能量较高、不稳定,晶粒以表面扩散的形式缓慢生长;在 1 350 ℃ 热处理,氧化锡粉末生长较快,晶粒结构完整,没有出现烧结颈,晶粒的生长以扩散为主。在 1 450 ℃ 热处理,氧化锡晶核生长活化能很大,晶粒快速生长,开始以晶界位移的方式进行。

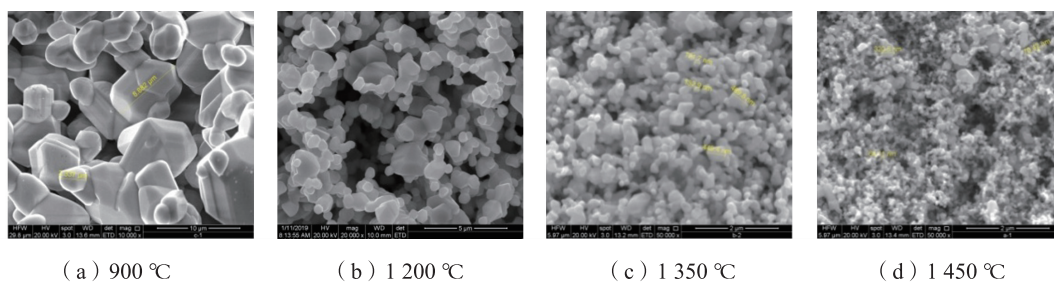


(a) 原始粉末A

(b) 原始粉末B

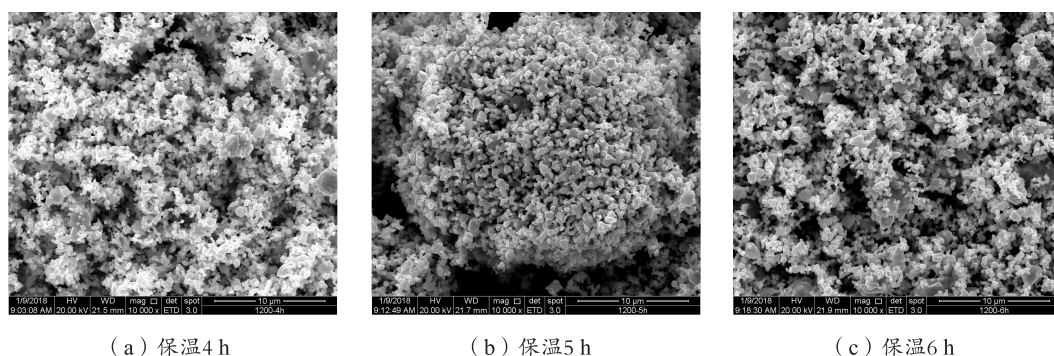
图 3 原始粉末的晶体生长活化能曲线

Fig. 3 Crystal growth activation energy of the original nano SnO₂ powder

图4 不同热处理温度 SnO_2 粉末的 SEM 照片Fig. 4 SEM images of SnO_2 powders with different heat treatment temperatures

采用 1 200 °C 分别保温 4 h、5 h、6 h 热处理工艺对混合后的氧化锡原始粉进行热处理,热处理后粉末的形貌如图 5 所示。从图 5 中可以看出,随着保温时间的延长,粉末的粒度有所增大,多数粉末颗粒依然保持分散的状态,没有形成烧颈,但是长时间保温,粉末有局部结团的倾向。

结合晶体生长活化能曲线以及实际生产的最高热处理温度,可采用 1 200 °C 保温 4 h 的中温保温工艺改进粉末的粒度均匀性,为使粉末的结晶性完整,最高热处理温度采用 1 350 °C 保温 3 h 的工艺。

图5 1 200 °C 不同保温时间热处理的 SnO_2 粉末形貌Fig. 5 SEM images of SnO_2 powders with different holding time at 1 200 °C

从图 6 可以看出,相比于快速升温、最高温 1 350 °C 保温 3 h 的优化前工艺,采用 1 200 °C 保温 4 h、1 350 °C 保温 3 h 的连续热处理工艺对混

合后的原始氧化锡粉末进行优化热处理,粉末的分散性和均匀性提升明显。工艺优化前,粉末中夹杂有大颗粒,小颗粒团聚严重。

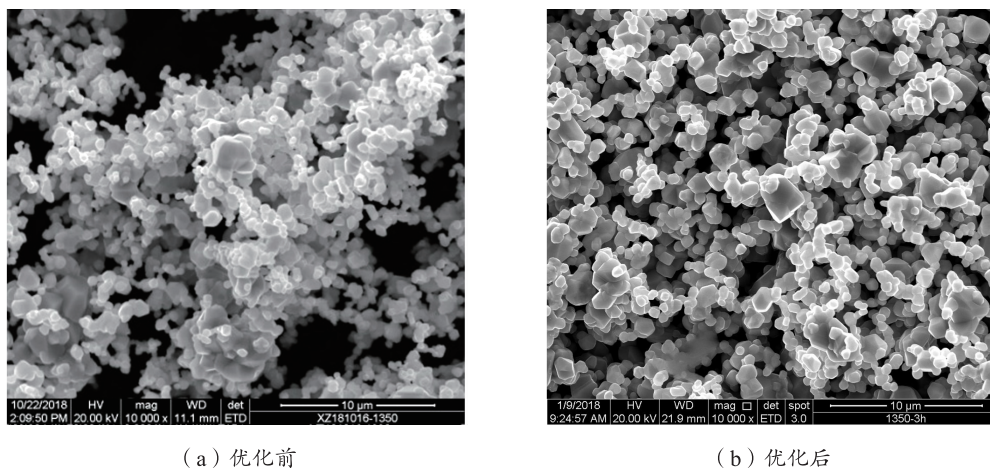


图6 工艺优化前后氧化锡粉末的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of SnO_2 powders after heat treatment of 1 350 °C for 3 h and 1 200 °C for 4 h

3 结论

(1)采用等离子雾化法制备的氧化锡粉末,其晶粒尺寸随温度的增长呈两段式增长,在 1 000 ℃ 以上生长速率较快,在 1 350 ℃ 热处理温度下,粉末的长大主要以表面扩散的方式进行。

(2)通过 1 200 ℃ 保温 4 h、1 350 ℃ 保温 3 h 的连续热处理工艺可以改善氧化锡粉末的粒度均匀性。

参考文献:

- [1] 吕遼弟,余林,吴雅红,等. 二氧化锡超细粉体的制备及研究进展[J]. 无机盐工业, 2005, 37(4): 7-11.
- [2] 孙姗. 二氧化锡粉体的制备研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
- [3] 苗鸿雁,丁常胜,罗宏杰,等. 水热合成 Sb-SnO₂ 纳米粉体制备工艺参数的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(9): 761-764.
- [4] 王迪,田均庆,张书涛,等. 溶胶凝胶法制备二氧化锡纳米晶体[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2014, 30(2): 224-228.
- [5] 张晓顺,邱竹贤,翟秀静,等. 超声波-化学沉淀法制备纳米二氧化锡[J]. 东北大学学报, 2005, 26(4): 265-267.
- [6] 谢斌,张秀勤,赵福辰,等. 基于 TRIZ 改善微米氧化锡粉末粒度均匀性[J]. 材料开发与应用, 2019, 34(4): 98-102.
- [7] 戴遐明,艾德生,李庆丰. 纳米 ZrO₂ 粉体的热处理研究[J]. 中国粉体技术, 2001, 7(5): 10-14.
- [8] 王欣,魏宗平,唐电. 热处理对活性氧化物晶粒尺寸的影响[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(11): 7-11.
- [9] 李青山,张金朝,宋鹂. 热处理对掺锡二氧化锡纳米导电粉粒度和性能的影响[J]. 无机材料学报, 2002, 17(3): 489-496.
- [10] 梁镇海,张文涛,张业. Sn_{1-x-y}Mn_xSb_yO₂ 体系固溶体的相关性及形成机制[J]. 人工晶体学报, 2011, 40(1): 181-186.