

高纯超细氧化锡的研制

王成彦

(北京矿冶研究总院,北京 100044)

摘要:通过对氧化锡生成过程工艺条件的改进,生产出了平均粒度 $0.55\mu\text{m}$ 、比表面积 $11.6\text{m}^2/\text{g}$ 、真密度 $7.03\text{g}/\text{cm}^3$ 、松装密度 $0.79\text{g}/\text{cm}^3$; SnO_2 纯度大于 99.99% 的高纯超细氧化锡。所得产品易于过滤和洗涤, SnO_2 干燥煅烧过程不团聚不结块。

关键词:氧化锡;超细粉末

中图分类号:TG146 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7545(2001)03-0040-03

高纯超细氧化锡(SnO_2)由于具有特异的光电性能和气敏特性,被广泛地应用于气敏元件、半导体元件、电极材料及太阳能电池的光学透明薄膜上。使用均匀的氧化锡超细粉体不仅可以大大改善材料的物化特性,并且可以改进其制备工艺,提高材料的再生性。因此,开发均匀氧化锡超细粒子的制备技术是获得高性能氧化锡基材料的关键。

国内外大都侧重于 SnO_2 薄膜材料的制备,而对 SnO_2 超细粒子粉体单体材料的研制,文献报道较少。实验室较常采用制备高纯超细氧化锡的方法主要有以下三种:1. 五水四氯化锡高温强制水解法;利用四氯化锡与蒸汽在高温下强制水解生成 SnO_2 。但因所生成的氧化锡是以水合物的形态呈凝胶状存在,极难过滤和洗涤,必须采用冷冻干燥或共沸点蒸发脱水干燥的办法以防止产品结块,不仅成本较高,工业上实现也较为困难。2. 硝酸氧化法;将金属锡熔化水淬成锡花,再与硝酸反应,经洗涤、干燥、烘干、粉碎得到产品 SnO_2 。由于生成的 SnO_2 在干燥时结块需重新粉碎,因而粒度粗,产品的纯度和均匀性无法保证。3. 高温直接氧化法;将金属锡熔融,在高温下吹入热空气进行直接氧化,

经电收尘而得。该法为全火法流程,工艺简单,成本低,较易实现工业化;其缺点是产品的粒度分布范围宽,在氧化不完全时,可能生成 SnO 和 SnO_2 的混合物。

在已工业化的“硝酸氧化法”基础上,试验通过对氧化锡生成过程工艺条件的改进,生产高纯超细氧化锡。

1 试验原料及方法

试验用金属锡粉含 Sn 99.99%,杂质元素($\times 10^{-4}\%$):Bi 24, Sb 18, As 50, Fe 20, Pb 33, Cu 9, S 4, Al 4, Zn 4。小型溶解合成试验在 0.5L 玻璃烧杯中进行,用电炉加热, JJ-1 型精密电动搅拌器进行机械搅拌。

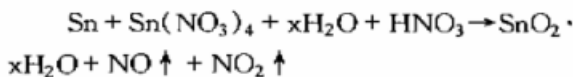
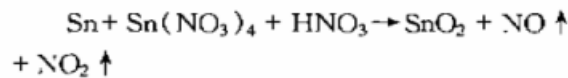
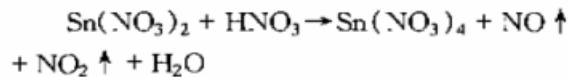
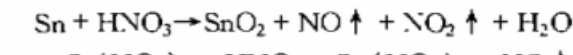
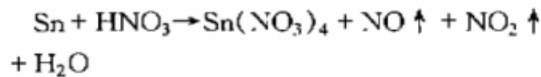
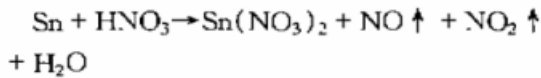
首先,把规定量的配制好的硝酸溶液倒入 0.5L 玻璃烧杯中,加入规定量的分散剂,在电炉上加热至指定温度后,启动搅拌,均匀而又缓慢地加入规定量的锡粉。锡粉加入完毕,继续搅拌 10min,使溶解完全。反应完毕后,停止搅拌,静置分离。上清液倒出返回至溶解工序,沉淀物加氨水中和,并调 pH 至弱碱性,趁热过滤,滤饼用 80°C 的热离子交换水淋洗三次,经预脱水处理后,自然晾干,在井式电炉内经 800°C 煅烧 1.5h, 所得成品送

作者简介:王成彦(1968-),男,高级工程师

电镜观察氧化锡的粒度,并用 SA-CP3 激光粒度分析仪检测粒子的粒径及分布。

2 结果与讨论

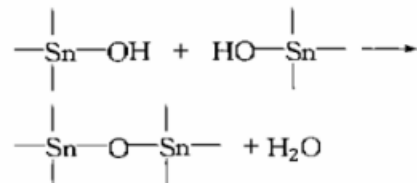
液相合成制备高纯超细 SnO_2 , 是基于金属锡的基本性质:与热的过量的稀硝酸反应,生成硝酸锡和锡酸,进而转化为 SnO_2 或水合氧化锡 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



新生成的 SnO_2 和 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 极易团聚并进而沉淀成凝胶状,极难过滤和洗涤,且在干燥过程中又极易结块,尤其是 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 由于存在着大量的结合水,采用常规的干燥方法无法解决其结块问题,这给超细 SnO_2 的制备带来了极大的困难。因此在酸溶制备过程如何防止水合氧化锡 $\text{SnO}_2 \cdot$

$x\text{H}_2\text{O}$ 的生成和超细 SnO_2 的团聚是超细氧化锡制备的关键。

研究证实,团聚体的形成及强度取决于相邻颗粒表面上的吸附水分子、氢键键合的表面 OH 基团相互作用形成桥连或键合的程度。水合氧化锡 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 是以胶体状存在于溶液中,其表面存在多余的自由水分子,可与胶体颗粒表面的自由羟基以氢键相互作用。在胶体干燥过程中,这种氢键产生的桥连作用导致颗粒进一步接近而发生两个颗粒表面羟基的氢键作用,进一步脱水将使颗粒产生真正的化学键而形成团聚体。



因此,防止粉体团聚的关键在于尽可能地除去水分子和表面自由羟基。为此,试验选取了不同种类的分散剂,使氧化锡在合成过程得到细化,防止氧化锡的团聚。

2.1 分散剂种类对 SnO_2 粒度的影响

分散剂的选择,首先应考虑对氧化锡产品纯度是否有影响,进而考察其对生成物料的细化和抗团聚性能。不同分散剂条件下制备出的氧化锡粉末粒度分布见表 1。

表 1 分散剂种类对 SnO_2 粒度的影响规律

	不同粒度 (μm) 范围分布百分比 (%)							平均粒度 (μm)	
	<0.2	0.2~0.4	0.4~0.6	0.6~0.9	0.9~1.25	1.25~1.75	1.75~2.5		>2.5
无分散剂	8.5	2.5	5.0	23	25	13	14	9	1.25
加入 A	18	20	26	21	10	3.0	2.0	0	0.53
加入 B	16	14	22	19	11	10	5.0	3	0.56

由此可以看出,分散剂 A 和 B 对氧化锡均具有极好的分散性,较之无分散剂对比,平均粒度降低了近一半,尤其是 A,分散性更好,所得氧化锡粉末平均粒径为 $0.53\mu\text{m}$ 。试验发现,加入分散剂 A 和 B 后,超细氧化锡物料的过滤性能也大大改善,易于过滤和洗涤,干燥过程无结块现象发生。加入分散

剂 A, 所得 SnO_2 粉末中粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粉末所占百分比比较少,粒度的分布也较均匀;加入分散剂 B, 粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粉末所占百分比比较多,粒度的分布范围也较宽;无分散剂时,不仅粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粉末所占百分比比较大,粒径的分布范围也很宽。

2.2 分散剂加入量对 SnO_2 粒度的影响

不同分散剂 A 加入量条件下制备出的 氧化锡粉末粒度分布见表 2。

表 2 分散剂 A 加入量对 SnO₂ 粒度的影响规律

加入量 (g/L)	不同粒度(μm)范围分布百分比(%)								平均粒径 (μm)
	<0.2	0.2~0.4	0.4~0.6	0.6~0.9	0.9~1.25	1.25~1.75	1.75~2.5	>2.5	
2	9.0	6.5	5.5	28	26	13	12	0	1.01
4	12	14	13	27	23	8.0	3.0	0	0.84
6	12	16	8.5	33	22	6.0	2.5	0	0.82
8	13	18	25	31	8.0	4.0	1.0	0	0.54
10	18	20	26	21	10	3.0	2.0	0	0.53

随着分散剂 A 用量的增大, SnO₂ 的粒度分布发生偏移, 粒径大于 1μm 的粉末所占百分比越来越少, 达 4g/L 以后, 即可保证所得产品氧化锡粉末的平均粒径小于 1μm, 达到 8g/L 以后, 平均粒径 0.5μm 左右, 粒度的分布也较均匀, 范围较窄。

2.3 焙烧温度对 SnO₂ 晶型的影响

常温干燥及 200℃ 焙烧 1.5h 得到的氧化锡粉末, 晶型基本不发生变化, 峰值分布范围很宽, 晶体的结晶度很差; 400℃ 焙烧 1.5h, 基本脱尽其中的化学结合水, 晶型变得较为完善, 但峰值分布范围较宽, 晶体的结晶度依然较差; 600℃ 和 800℃ 焙烧 1.5h, 峰值突出, 分布范围很窄, 晶体的结晶度很好, 可得到晶型十分完善的 SnO₂ 超细粒子粉末, 尤其以 800℃ 焙烧的效果最佳(见图 1, 2)。

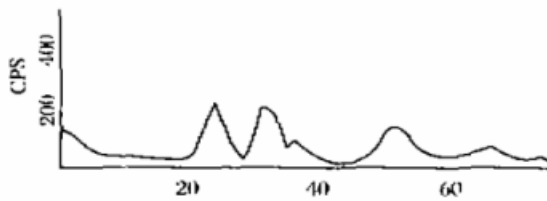


图 1 200℃ 下焙烧 1.5h 后的 SnO₂ 超细粒子粉末 X-射线衍射图

2.4 综合条件试验结果

综合条件下制备出的超细 SnO₂ 粉末,

表 3 超细 SnO₂ 粉末的化学成分(%)

SnO ₂	Bi	Sb	As	Fe	Pb	Cu	S	Al	Zn
99.99	0.0014	0.0009	0.005	0.001	0.0033	0.0006	0.0003	0.0004	0.0004

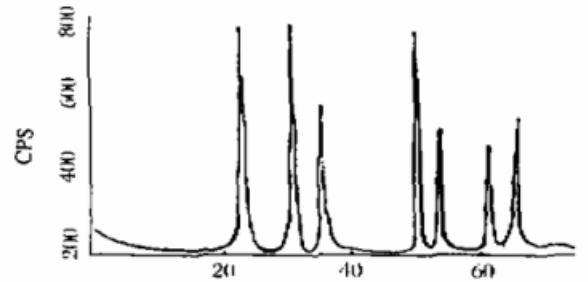


图 2 800℃ 下焙烧 1.5h 后的 SnO₂ 超细粒子粉末 X-射线衍射图

经 800℃ 下焙烧 1.5h, 得到最终产品——晶型完善的超细 SnO₂ 粉末。其粒度分布见图 3。其平均粒径 0.55μm, 比表面积 11.6m²/g, 真密度 7.03g/cm³, 假密度(松装密度) 0.79g/cm³, 化学成分分析结果见表 3。

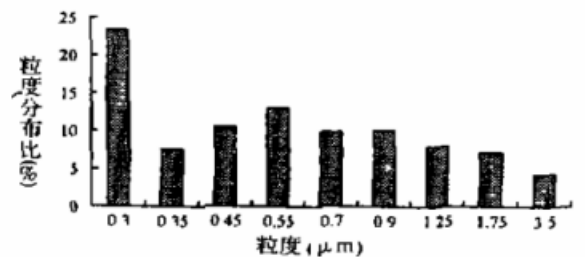


图 3 综合条件制备出的超细 SnO₂ 粉末粒度分布图

3 结论

(1)在已工业化的“硝酸氧化法”的基础上,通过对氧化锡生成过程工艺条件的改进,可生产出平均粒度 $0.55\mu\text{m}$, 比表面积 $11.6\text{m}^2/\text{g}$, 真密度 $7.03\text{g}/\text{cm}^3$, 松装密度 $0.79\text{g}/\text{cm}$, SnO_2 纯度大于 99.99% 的高纯超细氧化锡,金属锡的回收率达 99% 以上。该工艺具有流程简单,金属回收率高,易于工业化的特点。所得产品易于过滤和洗涤, SnO_2

干燥煅烧过程不团聚不结块。

(2)制备高纯超细 SnO_2 粉末的最佳条件为:分散剂浓度 $8\sim 10\text{g}/\text{L}$, 初始反应温度 80°C , 煅烧温度 $600^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$, 煅烧时间 1.5h 。可得到晶型十分完善的 SnO_2 超细粒子粉末,氧化锡粉末粒子呈不规则粒状。

参考文献

1 高艳阳等. 华北工学院学报, 96(2):124

(上接第 7 页)

2 Paul Queneau edited. Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt. Interscience Publisher, New York, London, 1961, 284
3 黄其兴等主编. 镍冶金学. 北京:中国科学技术

出版社, 1990, 363

4 潘云从主编. 重金属设计手册, 铜镍卷. 北京:冶金工业出版社, 1996, 698

(上接第 35 页)

28 S Kumar, et al. Solvent Extr. Ion Exch., 1995, 13(6):1097
29 G V Myasoedova, et al. Solvent Extr. Ion Exch. 1997, 15(6):1107
30 M Shafiqul Alam, et al. Separation Science and Technology, 1998, 33(5), 655

31 G V Myasoedova, et al. Solvent Extr. Ion Exch. 1988, 6(2):301
32 C Xijun, et al. Tanlanta, 1996, 43:407
33 Г М Варшал 等. 黄金, 1983, (3):53
34 姚建海等. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(1):55
35 姚建海等. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(1):23

(上接第 46 页)

0.4~3.7 倍。新工艺可使铜更容易形成连续的导电网络,从而使电阻率大大降低。

参考文献

1 周其胜. 上海交通大学硕士学位论文, 1997
2 翟宁. 上海交通大学硕士学位论文, 1999
3 余敏东. 上海交通大学硕士学位论文, 1997

4 A Yeoh, C Persad and Z Eliezer. Scripta Materialia, 1997, 37(3):271
5 Lee P K.. IEEE TCHMT, 1980, (1):4
6 D Nath, A K Gupta, and P K Rohatgi. Journal of materials science letters, 1997, 16:1595
7 S F Moustafa, S A El-Badry, A M Sannd. Powder Metallurgy, 1997, (3):201
8 V Bhalla, C Ramasamy, N Singh and M Pushpanam. Plating and Surface Finishing, 1995, 11:58