

SnO₂ 实心球制备及其在电接触材料中应用

张 继¹, 沈 涛¹, 张玲洁^{1,2}, 陈 晓³, 杨 辉^{1,2}, 申乾宏^{1,2}, 樊先平^{1,2}, 赵良奎⁴

(1. 浙江大学 浙江加州国际纳米技术研究院, 浙江 杭州 310058)

(2. 浙江大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027)

(3. 温州宏丰电工合金股份有限公司, 浙江 乐清 325603)

(4. 台州市特种设备监督检验中心, 浙江 台州 318000)

摘 要: 以结晶四氯化锡 (SnCl₄·5H₂O) 和氢氧化钠 (NaOH) 为原料, 采用水热法在 180 °C 下反应 25 h 成功地制备了 SnO₂ 实心微球, 并通过高能球磨法将 SnO₂ 实心微球与化学 Ag 粉混合, 并进行压制、烧结等工艺处理。考察了表面活性剂种类、水热时间及 pH 值对 SnO₂ 微球形貌的影响, 通过扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、透射电镜 (TEM) 和维氏硬度计、电导率仪等分析手段对产物的形貌、结构及物理性能等进行了表征。结果表明, 以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为表面活性剂, 反应温度为 180 °C、pH 值 13 时, 可以得到分散性良好的 SnO₂ 微球, 微球为实心状, 球形度好, 尺寸在 1~4 μm 之间; 与 Ag 粉经压制、烧结后片材的电阻率为 3.18 μΩ·cm、密度为 71.5 g cm⁻³, 均比普通纳米 SnO₂ 粉体与 Ag 制得的样品性能好。

关键词: SnO₂ 实心微球; 水热法; 电接触材料; 电阻率

中图分类号: TM2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-272-05

Ag-SnO₂ 电接触材料由于具有优异的热稳定性、抗电弧侵蚀和抗熔焊性能, 是替代有毒 Ag-CdO 电接触材料的一种较为理想的环保型材料^[1-3]; 然而, 采用传统制备方法时, SnO₂ 颗粒易在 Ag 基体中偏析, 导致接触电阻高, 后续加工变形困难^[4-6]。因此, 改善 SnO₂ 在 Ag 基体中的分布以提高两者之间的润湿性成为当下之关键。有研究表明^[7-9], 改变 SnO₂ 增强相的形貌状态及化学结构可提高 Ag-SnO₂ 电接触材料最终性能, 目前, 已有多种方法可制备出不同形貌的 SnO₂, 如 SnO₂ 空心球、纳米线及实心球等^[10-13], 且不同结构形貌的 SnO₂ 在各自领域都具有优越的特性, 其中, 因实心球状 SnO₂ 材料表面光滑呈球状, 流动性好, 对提高 Ag-SnO₂ 电接触的致密度及润湿性、改善复合材料后期成型加工性能从而提高使用寿命具有重要作用^[14,15]。

本实验以结晶四氯化锡和氢氧化钠为原料, 采用水热法制备了 SnO₂ 实心微球, 并通过高能球磨法将其与化学 Ag 粉混合, 并进行压制、烧结等工艺处理。考察不同反应参数对 SnO₂ 微球形貌的影响, 初步对比分析两种不同粒径及形貌的 SnO₂ 颗粒分别与 Ag 粉制备出的复合材料的物理性能, 以期为后续 Ag/SnO₂ 电接触材料的加工成型、工艺优化和实际应

用提供实验依据。

1 实 验

1.1 样品制备

实验中主要原料为分析纯的四氯化锡 (SnCl₄·5H₂O)、氢氧化钠 (NaOH), 均购于国药集团化学试剂有限公司; 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS), 聚乙二醇 2000 (PEG2000), 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和二氧化锡 (SnO₂, 纯度 99.9%, 粒径 50~70 nm), 均购于上海晶纯生化科技股份有限公司; 实验中所用水为去离子水。

称量 2.12 g SnCl₄·5H₂O 溶解于 20 mL 去离子水中, 将 NaOH (质量分数 10%) 溶液缓慢加入到上述溶液中并调溶液 pH 值至 13, 持续搅拌 0.5 h, 此过程中随着 NaOH 的逐滴滴加, 白色沉淀先逐渐增多后缓慢溶解; 再向上述悬浮液中加入 5% (SnCl₄·5H₂O 的摩尔分数) CTAB, 并超声 15 min。将经完全溶解并搅拌后的混合溶液导入反应釜内, 随后放入干燥箱中 180 °C 保温 25 h。出釜后, 去上清液并用去离子水和无水乙醇分别洗涤数次, 置 90 °C 真空干燥 2 h 得到实心球 SnO₂ 粉体。

收稿日期: 2017-07-15

基金项目: 浙江省科技计划项目 (2017C01051); 浙江省自然科学基金 (LQ17E010002)

作者简介: 张 继, 男, 1987 年生, 硕士, 浙江大学浙江加州国际纳米技术研究院, 浙江 杭州 310058, 电话: 0571-88206798, E-mail: 365works@sina.com

将 Ag 粉 (粒径 30~80 nm) 分别与两种不同 SnO₂ 粉体 (一种为本实验自制的实心球状 SnO₂ 粉体, 粒径 1~4 μm; 另一种为纳米 SnO₂ 粉体, 粒径 50~80 nm) 按照质量比 88:12 进行机械混合、高能球磨, 所得粉体经压强为 1000 MPa 的冷压模具中制得 Φ10 mm 的圆形片材, 然后放置高温升降炉中 600 °C 保温 3 h 再升温至 900 °C 保温 6 h, 最终分别制得 Ag-SnO_{2(s)} (Ag 与实心球状 SnO₂ 粉体制得的样品, 下同) 和 Ag-SnO_{2(p)} (Ag 与纳米 SnO₂ 粉体制得的样品, 下同) 片材。

1.2 性能表征

采用 D/max-RA 型 X 射线衍射仪 (Rigaku, 日本) 对所制粉体进行物相分析, Cu 靶, Kα 辐射源 (λ=0.154 056 nm), 靶电压 40 kV, 靶电流 40 mA, 扫描范围 2θ 为 20°~90°, 扫描速率 0.5°/min。采用 SIGMA HV-01-043 型场发射扫描电镜 (Carl zeiss, 德国) 和 JEM-1230 型透射电镜 (JEOL, 日本) 观察试样的颗粒大小、形态等表面形貌。样品的密度采用 Archimedes 法, 重复 3 次取平均值作为最终数值; 样品的平均电阻率、硬度分别采用 D60K 型数字金属电导率仪和 HBRVU-187.5 型布洛维光学硬度计进行测量。

2 结果与讨论

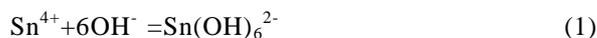
2.1 表面活性剂种类对 SnO₂ 实心球的影响

图 1 所示为采用不同种类活性剂时制得的粉体 SEM 照片。从图中可以看出, 采用 PVP 作为活性剂时, 产物为以大团聚体为主, 周围分布着小型块状体, 且团聚体内分布着大小均匀, 尺寸小于 1 μm 的 SnO₂ 球形颗粒; 而采用 SDBS 和 PEG2000 作为活性剂时 (图 1b 和 1c), 制备出的粉体为球形颗粒, 但部分球之间出现内部相连接的情况, 即孪生现象, 微球表面还散落地分布着少量未经自组装成球形的纳米级 SnO₂ 颗粒及其团聚体; 图 1d 所示为采用 CTAB 作为添加剂时制备的粉体 SEM 照片, 从中可知, 制备出的 SnO₂ 颗粒皆为微米级球形, 微球表面光滑, 且尺

寸在 1~4 μm 之间。综合对比可知, 在以 CTAB 作为表面活性剂条件下制备出的 SnO₂ 微球表面光滑、分散性好。

2.2 SnO₂ 实心球形成机理初探

在水热条件下, 金属 Sn⁴⁺ 与 OH⁻ 相互作用生成 Sn(OH)₆²⁻ 络合离子, 然后络合离子在高温高压条件下经脱水、分解生成 SnO₂ 纳米晶核并不断长大为纳米颗粒, 由于其溶解性低, 溶液中 SnO₂ 晶核呈过饱和状态^[10], 反应方程式如式(1)和(2); 在以 CTAB 为表面活性剂的反应溶液中, 生成的 SnO₂ 纳米颗粒表面包覆了长链状结构的 CTAB 并聚集形成取向排列; 取向排列的 SnO₂ 为了降低自由能进一步组装形成微球, 因此, 表面活性剂的诱导作用是 SnO₂ 实心球形成的重要原因。



2.3 水热反应时间对 SnO₂ 实心球的影响

如图 2 所示为反应时间对 SnO₂ 实心球影响的 SEM 照片。由图可知, 在反应时间为 5 h 时, 反应生成了尺寸为 100~200 nm 之间的球形 SnO₂ “花状体”, 且“花状体”之间相互连接在一起, 孪生现象严重; 随着反应时间延长至 15 h 和 25 h, 产物为纳米颗粒组装成的实心微球, 尺寸在 1~4 μm 之间, 微球周围残留着少量未经组装成球状的纳米 SnO₂ 颗粒, 微球表面相对光滑, 球形度好; 当反应时间为 35 h 时, 其产物又回到了原来的 SnO₂ “花状体”, 但 SnO₂ “花状体”尺寸增大为 300~400 nm 之间, 从微球表面放大图可知, SnO₂ “花状体”是由不同方向的类柱状结构 SnO₂ 组成, 其生长方向都是沿着“花状体”中心向外延伸生长; 由此可知, 反应时间对 SnO₂ 的生成具有重要影响, 较短或较长的反应时间都不利于球状 SnO₂ 的生成。

2.4 溶液 pH 值对 SnO₂ 实心球的影响

溶液 pH 值对 SnO₂ 实心球影响的 SEM 照片如图 3 所示, 由图可知, 溶液的 pH 值对产物的形貌影响很

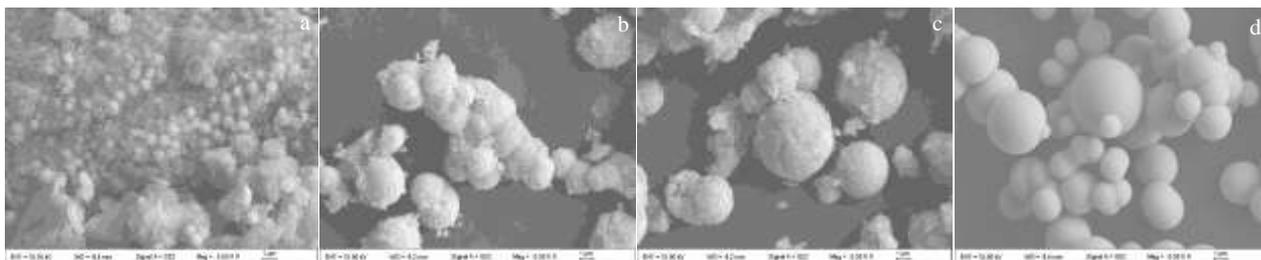


图 1 不同表面活性剂种类制得的 SnO₂ 实心微球 SEM 照片

Fig.1 SEM images of SnO₂ solid microsphere prepared with different surfactants: (a) PVP, (b) SDBS, (c) PEG2000, and (d) CTAB

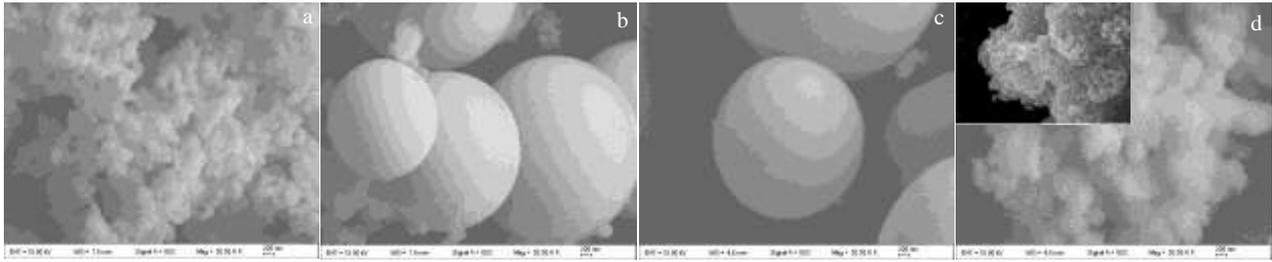


图 2 不同反应时间制得的 SnO₂ 实心微球 SEM 照片

Fig.2 SEM images of SnO₂ solid microsphere prepared with different hydrothermal time: (a) 5 h, (b) 15 h, (c) 25 h, and (d) 35 h

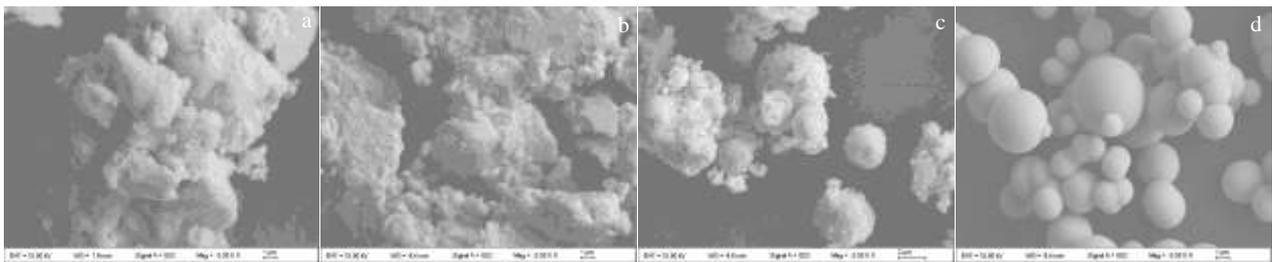


图 3 不同 pH 值制得的 SnO₂ 实心微球 SEM 照片

Fig.3 SEM images of SnO₂ solid microsphere prepared with different pH values: (a) 4, (b) 7, (c) 10, and (d) 13

大；当溶液中 pH 值为 4 和 7 时，产物为块状团聚体，未生成球状 SnO₂；当体系中 pH 值增加为 10 时，生成的产物为球状 SnO₂ 和未经组装的微纳 SnO₂ 颗粒，且颗粒间有团聚现象，SnO₂ 颗粒团聚体散落地分布在 SnO₂ 实心球周围；随着 pH 值增加为 13 时，得到的产物为分散性较好，颗粒尺寸为 1~4 μm 的 SnO₂ 实心球，且实心球表面光滑，但少量微球之间出现孪生现象。

2.5 SnO₂ 实心球的表征

为了更好地证明所制备出的 SnO₂ 内部结构，对以 CTAB 作为表面活性剂时制备的 SnO₂ 微球进行了透射分析，截面 TEM 照片如图 4 所示，SnO₂ 微球经切片后其整体仍为实心，颗粒大小为 3 μm 左右；但微球上出现了部分开裂和纳米颗粒脱落现象，其原因是在制备切片样品的过程中，固化的时间过短使得自组装纳米颗粒间的结合粘结较弱造成的。

图 5 所示为 CTAB 作为活性剂时制备的 SnO₂ 微球 XRD 图谱。图谱中所有衍射峰的位置均与 SnO₂ 标准卡片 (JCPDS card No.41-1445, space group: P42/mnm, a₀=0.4738 nm, c₀=0.3187 nm) 一一对应，且没有杂质峰出现，属于四方相金红石结构。由此可知，实心球颗粒的生成是由纳米 SnO₂ 晶粒自组装而成的；这种结构的形成主要是由四氯化锡与氢氧化钠在高温、高压下共同作用的结果^[14]，起初四氯化锡经水解

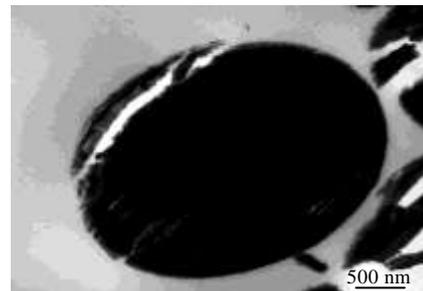


图 4 CTAB 为活性剂时制备的 SnO₂ 实心微球截面 TEM 照片
Fig.4 TEM image of cross-section of SnO₂ solid microsphere using CTAB as surfactant

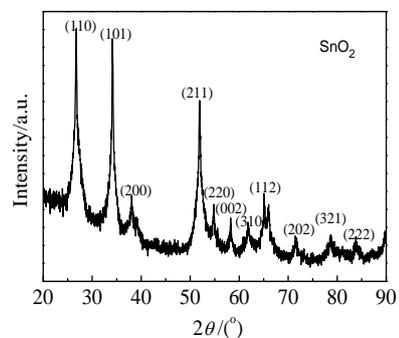


图 5 CTAB 为活性剂时制备的 SnO₂ 实心微球 XRD 图谱
Fig.5 XRD pattern of SnO₂ solid microsphere using CTAB as surfactant

形成白色沉淀 Sn(OH)₄, 随后调节溶液的 pH 呈碱性, 使其在 180 °C 高温下反应, Sn(OH)₄ 脱水形成纳米 SnO₂ 颗粒, 在 CTAB 表面活性剂的诱导作用下, 随着反应时间的延长, 纳米 SnO₂ 颗粒为了减小自身表面能, 逐步以表面能最小的方式完成自组装球状结构, 晶粒持续长大; SnO₂ 实心微球的大小及球形度等由高温作用下的反应时间及表面活性剂等决定。

2.6 Ag-SnO₂ 电接触材料的电学性能

表 1 所示为 Ag-SnO_{2(p)} 和 Ag-SnO_{2(s)} 电接触材料的硬度、密度及电阻率平均数值对照表; 由表中对比可知, Ag-SnO_{2(s)} 电接触材料制得的片材硬度、密度及电阻率性能均比 Ag-SnO_{2(p)} 好, 进一步证实了实心微球结构 SnO₂ 颗粒有利于使得 Ag-SnO_{2(s)} 片材的硬度、密度及电导率朝着更优性能方向发展。

表 1 Ag-SnO_{2(p)} 及 Ag-SnO_{2(s)} 电接触材料硬度, 密度及电阻率

Table 1 Hardness, density and resistivity of Ag-SnO_{2(p)} and Ag-SnO_{2(s)} electrical contact material

Sample	Average hardness, HV/MPa	Average density/g cm ⁻³	Resistivity /μΩ·cm
Ag-SnO _{2(p)}	677	8.92	3.44
Ag-SnO _{2(s)}	715	9.16	3.18

3 结 论

1) 以 CTAB 为表面活性剂, 采用水热法在 180 °C 下反应 25 h 可制备 SnO₂ 实心微球, 微球球形度好, 表面光滑, 尺寸在 1~4 μm 之间; 溶液中表面活性剂种类、反应时间及 pH 值对产物均有较大影响, 其中, 水热反应时间的延长 (35 h) 或缩短 (5 h) 不能制备出光滑的微球产物; 再者, 溶液中 pH 值过小 (pH=4 或 7) 时所得样品为块状, 无球状颗粒生成, 此外, 当溶液 pH 值增大至 13 时, 所得产物才为预期的 SnO₂ 实心微球。

2) 采用实心微球 SnO₂ 与 Ag 粉制备的 Ag-SnO_{2(s)} 电接触片材的硬度、密度及电阻率性能显著优于纳米 SnO₂ 与 Ag 粉制备的 Ag-SnO_{2(p)} 样品。

参考文献 References

- [1] Liu Fangfang (刘方方), Chen Jingchao (陈敬超), Guo Yingchun (郭迎春) *et al. Chinese Journal of Rare Metals* (稀有金属)[J], 2007, 31(4): 486
- [2] Liu X M, Wu S L, Chu Paul K *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2006, 98(2-3): 477
- [3] Xie Ming (谢明), Wang Song (王松), Fu Zuoxin (付作鑫) *et al. Electrical Engineering Materials* (电工材料)[J], 2013, 2: 36
- [4] Zhang Lingjie (张玲洁), Shen Tao (沈涛), Shen Qianhong (申乾宏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(7): 1664
- [5] Liu Haiying (刘海英), Wang Yaping (王亚平), Ding Bingjun (丁秉钧). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2002, 31(2): 122
- [6] Zheng Xiaohua (郑晓华), Yang Fanger (杨芳儿), Zhang Lingjie (张玲洁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2016, 45(1): 206
- [7] Zhen Ji (郑冀), Zhang Yaoqing (张尧卿), Li Songlin (李松林) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报)[J], 2006, 27(5): 118
- [8] Chen Jingsheng (陈京生), Wang Xuelin (王学林), Xie Zhongguang (谢忠光). *Electrical Engineering Materials* (电工材料) [J], 2005, 2: 38
- [9] Wang Jiazhen (王家真), Wang Yapin (王亚平), Yang Zhimao (杨志懋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2005, 34(3): 405
- [10] Qiao Xiuqing (乔秀清), Zhang Linjie (张玲洁), Chen Lawson (陈乐生) *et al. Journal of Functional Materials* (功能材料)[J], 2013, 23(44): 3502
- [11] Kim W S, Hwa Y, Jeun J H *et al. Journal of Power Sources*[J], 2013, 225(1): 108
- [12] Zhang Ji (张继), Shen Tao (沈涛), Cheng Di (程笛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(1): 332
- [13] Zhou Xiaoming, Fu Wuyou, Yang Haibin *et al. Materials Chemistry and Physics* [J], 2010, 124(1): 614
- [14] Miao Zhenjiang, Wu Yayan, Zhang Xingrong *et al. Journal of Material Chemistry* [J], 2007, 17: 1791
- [15] Verma P, Pandey O P, Verma A. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2004, 20(1): 49

Controllable Preparation of SnO₂ Solid Microsphere and Its Application in Electrical Contact Material

Zhang Ji¹, Shen Tao¹, Zhang Lingjie^{1,2}, Chen Xiao³, Yang Hui^{1,2}, Shen Qianhong^{1,2}, Fan Xianping^{1,2}, Zhao Liangkui⁴

(1. Zhejiang-California International Nanosystems Institute, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

(2. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(3. Wenzhou HongFeng Electrical Alloy Co., Ltd. Wenzhou 325603, China)

(4. Taizhou Special Equipment Supervision and Inspection Center, Taizhou 318000, China)

Abstract: Using SnCl₄ · 5H₂O and NaOH as raw materials, SnO₂ microspheres (SnO_{2(s)}) were prepared by a hydrothermal method at 180 °C for 25 h, and Ag-SnO_{2(s)} electrical contacts material were obtained by high-balling and sintering processes. Effects of surfactants, hydrothermal time and pH on the morphology of SnO₂ microspheres were studied. The morphology, structure and other physical properties of Ag-SnO_{2(s)} electrical contacts material were characterized by SEM, XRD, TEM, Vickers Hardness Tester and Conductivity Meter. The results show that monodispersed SnO₂ microspheres with a diameter of 1~4 μm are obtained using CTAB as the template at pH=13 with hydrothermal time for 25 h. The electrical resistivity and density of Ag-SnO_{2(s)} electrical contacts material are 3.18 μΩ·cm and 71.5 g·cm⁻³, respectively, which are better than those of traditional Ag-SnO_{2(p)} electrical contacts material with nano SnO₂ particulates as the second reinforcement.

Key words: SnO₂ solid microsphere; hydrothermal method; electrical contact material; electrical resistivity

Corresponding author: Zhang Lingjie, Ph. D., Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, Tel: 0086-571-88206798, E-mail: zhanglingjie@zju.edu.cn