

铟锡氧化物(ITO)纳米颗粒的制备及表征

赵燕熹 何宝林* 强世伟 彭 程

(中南民族大学化学与材料科学学院, 湖北省催化与材料科学重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 以金属 In 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料, 加入保护剂 PVP, 利用化学共沉淀法合成了球形的铟锡氧化物(ITO)纳米颗粒。分别对 PVP 的用量、溶液的 pH 值、热处理温度等因素对 ITO 纳米颗粒粒径的影响进行了分析。并且借助透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)对所合成的 ITO 纳米颗粒进行了表征。XRD 分析说明本文合成了金刚砂型结构的铟锡氧化物纳米颗粒, 并且其晶型结构随着热处理温度的升高而转变为铁锰矿型。

关键词: 铟锡氧化物; 纳米颗粒; XRD

中图分类号: O614.37⁺2; O614.43⁺2; TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)06-1033-05

Preparation and Characterization of Indium Tin Oxide (ITO) Nanoparticles

ZHAO Yan-Xi HE Bao-Lin* QIANG Shi-Wei PENG Cheng

(Key Laboratory of Catalysis and Material Science of Hubei Province, College of Chemistry and Material Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074)

Abstract: Indium tin oxide nanoparticles were prepared by the co-precipitation method using Indium metal ingots and stannic chloride ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) as the starting materials. The effect of the mass ratio of PVP to ITO, calcination temperature, solution acidity and the concentration of ITO on the ITO nanoparticles size was studied. Transmission electron microscopy (TEM) and X-ray powder diffraction (XRD) were used to characterize the ITO nanoparticles. The XRD patterns showed that the ITO nanoparticles calcined at 450 °C was the corundum structure and changed to bixbyite structure when the calcination temperature increased to 550 °C.

Key words: indium tin oxide; nanoparticles; XRD

0 引 言

铟锡氧化物(Indium Tin Oxide, ITO)是一类重掺杂、高简并的半导体材料。铟锡氧化物薄膜具有紫外光截止、可见光透过率高、红外光反射率大、对微波有强烈衰减性和电阻率低等特点, 被广泛地应用于太阳能电池、液晶显示、透明隔热、防静电涂层等诸多领域。磁控溅射法是制备 ITO 薄膜最成熟的方法之一, 其所用的 ITO 靶材是由 ITO 纳米颗粒真空压制而成。因而, ITO 纳米颗粒的纯度、粒度以及性能将会影响 ITO 薄膜的性能。

目前, 制备 ITO 纳米颗粒的技术方法有多种, 如减压-挥发氧化法、熔体雾化-燃烧法、喷雾热分解法等、溶胶-凝胶法、化学共沉淀法等。物理方法制备纳米颗粒存在着纯度低、粒径大、粒度分布宽、过程复杂、需昂贵的设备、金属的氧化程度难以控制、颗粒的均匀性不好等缺点, 湿化学方法合成复合氧化物纳米粉体与物理方法相比有诸多的优点, 如纯度高、晶型单一、粒度较为均匀、易分散, 并且有可能合成物理性能可控的纳米粉体。因而, 湿化学方法已经在超导材料、先进陶瓷等材料的制备领域得到了广泛的应用^[1]。

收稿日期: 2005-12-19。收修改稿日期: 2006-04-06。

国家民族事务委员会科学基金项目(No.MZY02007); 湖北省科技攻关计划项目(No.BZY03007)资助。

*通讯联系人。E-mail: hebl@scuec.edu.cn

第一作者: 赵燕熹, 男, 26 岁, 硕士; 研究方向: 纳米功能材料。

锡氧化物(ITO)同三氧化二锡一样具有铁锰矿型和金刚砂型^[2-4]两种晶型的结构。由真空溅射法、蒸度法、化学气相沉积法、溶胶-凝胶法和化学共沉淀法等方法制备得到的是铁锰矿型锡氧化物;而金刚砂型锡氧化物的制备却很少有报道^[4]。

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一类性能优异、用途广泛的高分子表面活性剂。它具有优异的溶解性、低毒性、成膜性、化学稳定性、生理惰性、粘结能力,特别是良好的配位能力和保护作用。它可溶于水,又可溶于醇、羧酸、酯、酮等。PVP 具有较好的热稳定性,在空气中加热到 100 ℃,也不发生明显的变化。Toshima 等人利用聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP)良好的配位能力和保护作用,在制备纳米颗粒时作为保护剂起到了很好的效果,同样条件下易制得粒径小、易分散的纳米颗粒。本文通过加入保护剂 PVP,改变经典的化学共沉淀方法,合成出了颗粒粒径小、粒径范围较窄的 ITO 纳米颗粒。经 XRD 表征表明,本文所合成出的 ITO 纳米颗粒属金刚砂晶型,并且其晶型结构随着温度的改变而发生变化。

1 实验部分

1.1 ITO 纳米颗粒的制备

先将 100 g 的金属锡溶于 220 mL, 12 mol·L⁻¹ 的浓盐酸溶液中,然后再把 32.8 g 五水四氯化锡溶解在上述溶液中(使混合溶液中锡锡的质量比为 9:1),搅拌均匀后备用。在 250 mL 的三颈烧瓶中分别加入蒸馏水和聚乙烯吡咯烷酮(PVP),用盐酸调其 pH 值(称之为:底液),然后将其置于 80 ℃恒温槽中。将备用的锡锡的混合盐酸溶液逐滴滴入上述底液中,有白色沉淀生成, pH 值逐渐减小,强烈搅拌下不断加入氨水,以保持底液的 pH 值不变。待计量的锡锡混合物盐酸溶液滴完后,继续强烈搅拌 10 min 后,将含有锡锡氢氧化物(Indium Tin Hydroxid, ITH)的溶液离心,用水洗涤沉淀再离心,重复 3~5 次,将离心出的锡锡氢氧化物(ITH)沉淀干燥,再在一定温度下热处理 2 h,即得球形的 ITO 纳米颗粒。

1.2 ITO 纳米颗粒的表征

ITO 纳米颗粒的粒径和形貌透射电镜照片是在日本 JEM-100CXII 型透射电镜上,加速电压为 80 kV 条件下获得的。透射电镜分析样品的制备是将 ITO 纳米颗粒,经超声波分散在乙醇溶液中,再将上述分散液滴在镀有碳膜的铜网上,自然晾干后再进行 TEM 测试表征。颗粒的大小及其粒径分布是在对

放大后的电镜照片上大约 300 个粒子进行统计测量后得到的。

X 射线衍射采用日本理学 DmaxrayXRD, Cu 靶 K α 辐射,管压 40 kV,管电流 30 mA。

2 结果与讨论

2.1 PVP 用量对 ITO 纳米颗粒粒径的影响

本文所采用的改进化学共沉淀法是通过加入保护剂 PVP,来合成球形的 ITO 纳米颗粒的,颗粒较为均匀,颗粒粒径能够调控。PVP 与 ITO 纳米颗粒的质量比和平均粒径关系如表 1 所示。

表 1 PVP 与 ITO 纳米颗粒质量比和平均粒径*

Table 1 Mass ratio of PVP to ITO nanoparticles and average particle size of ITO*

Experiment order	$m_{\text{PVP}}:m_{\text{ITO}}$	Average particle size / nm
1	0:1	120
2	0.05:1	14.0
3	0.1:1	10.0
4	0.3:1	14.0
5	0.7:1	17.5
6	1:1	103

*Concentration of ITO: 7 g·L⁻¹, pH=8.0, T=550 ℃.

由表 1 中的数据可得,PVP 与 ITO 纳米颗粒质量比为 0.1:1 时,ITO 纳米颗粒的粒径最小,粒径分布狭窄。随着 PVP 用量的增加,ITO 纳米颗粒的粒径逐渐增大,粒径分布范围也越来越宽。图 1 和图 2 为 PVP 与 ITO 质量比为 0.1:1, 0.3:1 时的 TEM 图片和粒度分布图。随着 PVP 用量的增加,当 PVP 与 ITO 质量比达到 1:1 时,ITO 颗粒的平均粒径达到 100 nm 以上。但是,不用或较少的 PVP 用量并不能使生成的 ITO 纳米颗粒的粒径减小,未加 PVP 合成的 ITO 颗粒比较大,平均粒径为 120 nm,存在着硬团聚;PVP 与 ITO 纳米颗粒质量比为 0.05:1 时,颗粒较大,大量颗粒团聚在一起。

2.2 反应 pH 值对 ITO 颗粒粒径的影响

共沉淀法制备无机多元氧化物纳米颗粒,反应的 pH 值将会影响化合物的组分与结构。四价的锡离子在较强的酸性溶液中就会发生水解,而锡离子则需要在 pH 值大于 7 的条件下才会发生水解,因而不同的 pH 值将会对 ITO 颗粒的结构和粒径产生一定的影响。本文仅对不同的 pH 值对 ITO 颗粒粒径的影响作了初步探索。表 2 为合成 ITO 颗粒的反应 pH 值及其平均粒径。

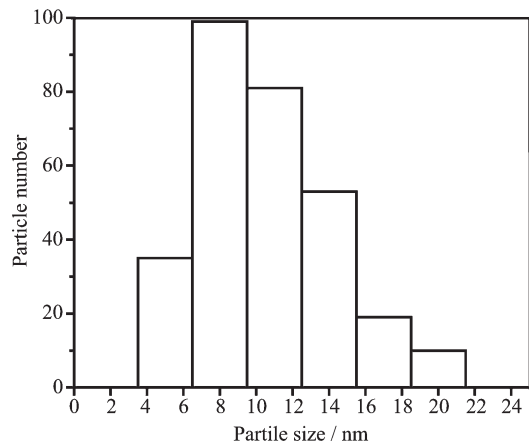
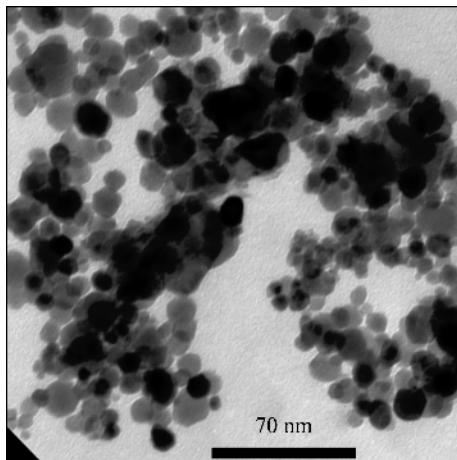


图 1 PVP 与 ITO 质量比为 0.1:1 时合成的 ITO 纳米颗粒的 TEM 照片和粒度分布图

Fig.1 TEM image and Particle size distribution of ITO nanoparticles prepared at the mass ratio of PVP to ITO 0.1:1

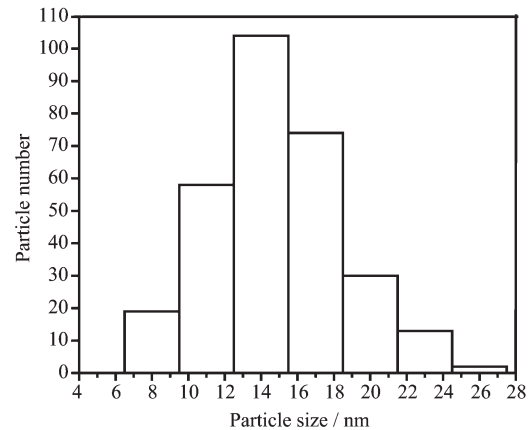
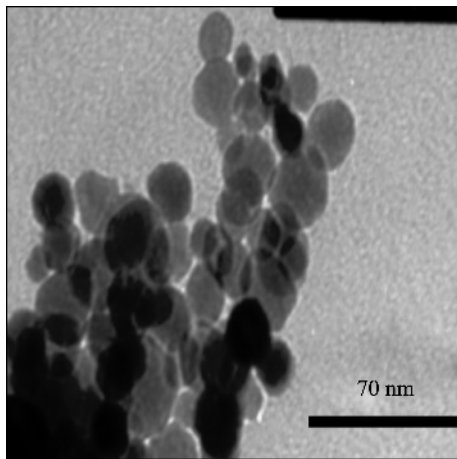


图 2 PVP 与 ITO 质量比为 0.3:1 时合成的 ITO 纳米颗粒的 TEM 照片和粒度分布图

Fig.2 TEM image and Particle size distribution of ITO nanoparticles prepared at the mass ratio of PVP to ITO 0.3:1

表 2 反应 pH 值及 ITO 颗粒平均粒径 *

Table 2 pH value and average particle size of ITO*

Experiment order	pH value	Average particle size / nm
7	8.0	10.0
8	9.0	14.0
9	9.5	17.0

* $m_{\text{PVP}}:m_{\text{ITO}}=0.1:1$, Concentration of ITO: $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $T=550 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

由表 2 可知: 反应 pH 值对 ITO 纳米颗粒的粒径有较大的影响, 其平均粒径由 10.0 nm(pH=8.0)变为 17.0 nm(pH=9.5), 粒径随着 pH 值的增大而增大, 这一点与文献^[5]的结论不同。文献^[5]认为 ITO 纳米颗粒的平均粒径随 pH 值的增加而变小, ITO 纳米颗粒的平均粒径分别为: 35 nm(pH=8.5)、30 nm(pH=9.5)、25 nm(pH=10.5)。本文所合成的 ITO 纳米颗粒的平均粒径远小于文献^[5]所合成的 ITO 纳米颗粒的平均粒径, 是目前文献中最好的。

2.3 ITO 的浓度对粒径的影响

共沉淀法合成 ITO 纳米颗粒采用普通的化工设备, 流程简单, 易于操作, 但其关键问题之一是 ITO 颗粒的产率较低。因而在保持 ITO 颗粒粒径变化不大且符合使用要求的情况下, 设法提高 ITO 纳米颗粒的产率具有一定的理论意义和实际意义。一般高产率的合成方法将会影响 ITO 纳米颗粒的粒径, 使 ITO 的粒径变大, 粒径分布范围变宽。这是由于单位体积的钢锡氢氧化物(ITH)浓度越高, 粒子之间的间距就越小, 就越容易团聚, 经热处理后就团聚得更严重。

本文探索了 ITO 纳米颗粒的合成浓度对 ITO 纳米颗粒粒径的影响。表 3 列出了不同 ITO 颗粒的浓度及其平均粒径。

由此我们可以得到如下结论, 随着合成 ITO 浓度的增加, ITO 纳米颗粒的粒径越来越大, 其平均粒

表 3 ITO 的浓度及其平均粒径 *

Table 3 Concentration and average particle size of ITO*

Experiment order	ITO / (g·L ⁻¹)	Average particle size / nm
10	7	10.0
11	22	14
12	50	21

* $m_{\text{PVP}}:m_{\text{ITO}}=0.1:1$, pH=8.0, $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

径分别由 10.0 nm($7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)增加到 21 nm($50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)。这是因为随着最终合成的 ITO 浓度的增加,生成的 ITH 粒子之间的距离越来越小,粒子之间相互靠拢以致团聚,经热处理后粒径较大。

2.4 不同的热处理温度对 ITO 纳米颗粒粒径的影响

随着纳米颗粒粒径的减小,其比表面积越来越大,表面能和表面结合能迅速增加,致使表现出很高的粒子活性。随着热处理温度的增加,ITO 颗粒为释放出其潜在的较大的表面能而相互团聚,减小比表面积,致使颗粒粒径增大。表 4 为不同的热处理温度和 ITO 的平均粒径。

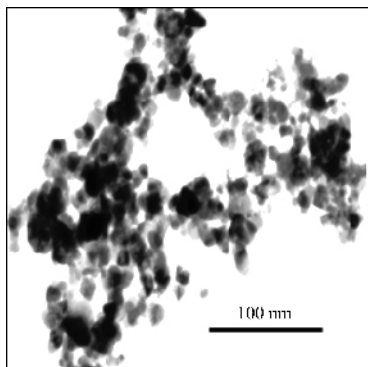
表 4 热处理温度及其平均粒径 *

Table 4 Calcination temperature and average particle size of ITO*

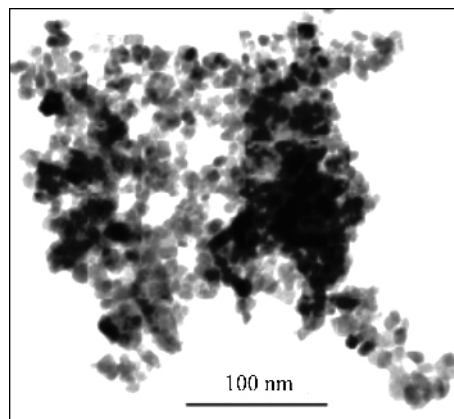
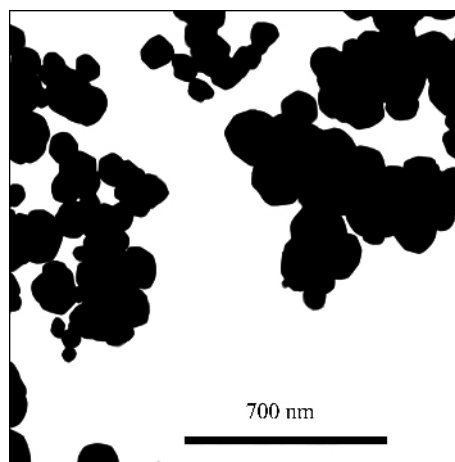
Experiment order	Calcination temperature / $^{\circ}\text{C}$	Average particle size / nm
13	350	5.8
14	450	9.0
15	550	10.0
16	650	114

* $m_{\text{PVP}}:m_{\text{ITO}}=0.1:1$, Concentration of ITO: $7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=8.0.

由图 1,3,4,5 和表 4 可知,随着热处理温度的增加,ITO 纳米颗粒的粒径越来越大,550 $^{\circ}\text{C}$ 以上 ITO 纳米颗粒的粒径增大的幅度较大,其粒径由

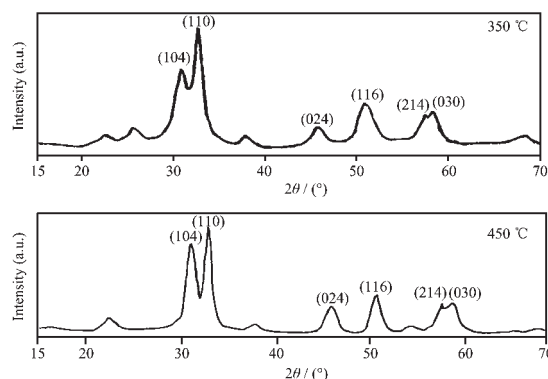
图 3 350 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的 ITO 纳米颗粒的 TEM 照片Fig.3 TEM image of ITO nanoparticles calcined at 350 $^{\circ}\text{C}$

10.0 nm(550 $^{\circ}\text{C}$)迅速增大至 114 nm(650 $^{\circ}\text{C}$)。

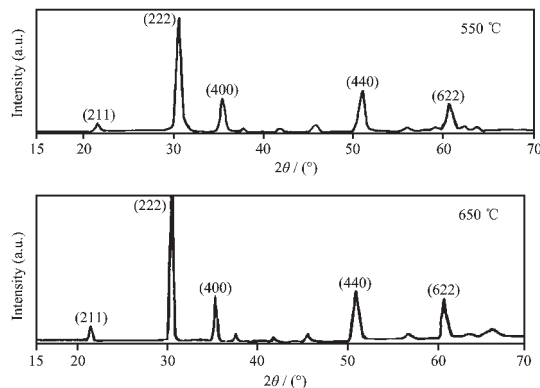
图 4 450 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的 ITO 纳米颗粒的 TEM 照片Fig.4 TEM image of ITO nanoparticles calcined at 450 $^{\circ}\text{C}$ 图 5 650 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的 ITO 纳米颗粒的 TEM 照片Fig.5 TEM image of ITO nanoparticles calcined at 650 $^{\circ}\text{C}$

2.5 XRD 表征

图 6 为 350 $^{\circ}\text{C}$ 和 450 $^{\circ}\text{C}$ 时 ITO 纳米颗粒的 X 射线衍射图。由此可见此温度下的 ITO 纳米颗粒的晶体结构为金钢砂型,与文献^[4]合成的 ITO 纳米颗

 $m_{\text{PVP}}:m_{\text{ITO}}=0.1:1$, Concentration of ITO: $7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=8.0图 6 350 $^{\circ}\text{C}$ 和 450 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的 XRD 图Fig.6 XRD patterns calcined at 350 $^{\circ}\text{C}$ and 450 $^{\circ}\text{C}$

粒的晶型一致。从图可以看到, 350 ℃时 ITO 纳米颗粒的 XRD 图峰形较宽, 而 450 ℃时 ITO 纳米颗粒的 XRD 图峰形比较窄, 说明在 350 ℃时 ITO 纳米颗粒的晶型刚刚形成, 尚不完善; 到 450 ℃时形成了结晶比较好的金钢砂型结构。图 7 为 550 ℃和 650 ℃热处理的 ITO 纳米颗粒的 XRD 图。此时 ITO 纳米颗粒的晶体结构为立方铁锰矿型结构, 对此种结构, 文献^[6-10]均有报道。与 350 ℃和 450 ℃相比 550 ℃和 650 ℃热处理的 ITO 纳米颗粒的晶型发生了转变, 由金钢砂型结构转变为立方铁锰矿型结构。



$m_{\text{PVP}}:m_{\text{ITO}}=0.1:1$, Concentration of ITO: $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=8.0$

图 7 550 ℃和 650 ℃热处理的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns calcined at 550 ℃ and 650 ℃

2.6 不同的洗涤方法对杂质含量的影响

ITO 的导电性能对杂质及其含量非常敏感。低价离子的引入, 将会降低 ITO 纳米颗粒的导电性^[11], 因而, 有效的去除 ITO 纳米粉体中的低价杂质离子, 将有助于提高 ITO 颗粒的导电性。将离心后的铜锡氢氧化物沉淀, 用蒸馏水和乙醇各洗涤 3 次, 然后 550 ℃热处理 2 h。分别称取热处理以后的 ITO

表 5 洗涤方法对电导率的影响*

Table 5 Effect of the conductance using different washing method*

Experiment order	Washing method	Conductance / ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
17	Without washing	2.704
18	Distilled water washing	1.596
19	Ethanol washing	1.590
20	Distilled water	1.267

* $m_{\text{PVP}}:m_{\text{ITO}}=0.1:1$, Concentration of ITO: $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=8.0$, $T=550 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

纳米颗粒各 0.5 g 于 3 个电导池中, 再加入 25 mL 蒸馏水, 超声 30 min, 浸泡 24 h 后测定样品的电导率。表 5 为不同的洗涤方法得到的样品电导率。

由表 5 的试验结果可得, 蒸馏水洗和乙醇洗 2 种样品的电导率相差不大, 这说明 2 种方法均能达到去除杂质的要求。蒸馏水洗和乙醇洗 2 种样品的电导率远小于未洗涤样品的电导率。由此可得, 水洗即可有效的去除 ITO 中的杂质离子。

3 结 论

本文改进经典的化学共沉淀的方法, 合成了铁锰矿型和金刚砂型两种结构的 ITO 纳米颗粒; PVP 与 ITO 纳米颗粒质量比为 0.1:1 时, ITO 纳米颗粒的平均粒径最小, 粒度分布最窄; 反应酸度的增加、热处理温度的增加将使 ITO 纳米颗粒的平均粒径增大; 用本实验的测试方法可知, 蒸馏水洗和乙醇洗均能有效的去除 ITO 中的低价离子。

参考文献:

- [1] Pramanik N C, Das S, Biswas P K. *Mate. Lett.*, **2002**, **56**:671~679
- [2] Nadaud N, Lequeux N, Nanot M. *J. Solid State Chem.*, **1998**, **135**:140~144
- [3] Devi P S, Chatterjee M, Ganguli D. *Mate. Lett.*, **2002**, **55**:205~210
- [4] Yu D B, Wang D B, Lu J, et al. *Inorg. Chem. Commn.*, **2002**, **5**:475~477
- [5] Kim B C, Lee J H, Kim J J, et al. *Mate. Lett.*, **2002**, **52**:114~119
- [6] Suzuki T, Suzuki M, Sawada Y, et al. *Thermochimica Acta*, **2000**, **352**:87~90
- [7] Alam M J, Cameron D C. *Thin Solid Films*, **2000**, **377~378**:455~459
- [8] Tang S C, Yao J S, Chen J, et al. *J. Mate. Proces. Tech.*, **2003**, **137**:82~85
- [9] Goebbert C, Nonninger R, Aegerter M A, et al. *Thin Solid Films*, **1999**, **351**:79~84
- [10] LIU Xing-Zhi(刘兴芝), SI Wei(司伟), DING Chao(丁超), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(12):1445~1448
- [11] Wei Q, Zheng H X, Huang Y H. *Sol. Energ. Mat. & Sol. C.*, **2001**, **68**:383~390