

铟锡氧化物纳米粉体的低温溶剂热法制备

邓小玲¹ 陈清清¹ 孟建新^{*,2}

(¹暨南大学化学系, 广州 510632)

(²暨南大学纳米化学研究所, 广州 510632)

摘要: 以氯化铟和氯化锡为原料, 氨水为沉淀剂, 先用化学沉淀法制备了前驱体, 然后将该前驱体以乙二醇为溶剂在聚四氟乙烯内衬的反应釜中于低至 190 °C 下反应, 获得了铟锡氧化物(ITO)纳米粉体。采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)及纳米粒度仪 Zetasizer Nano-ZS 对在不同温度、不同时间下反应的所得的 ITO 纳米粉体进行了表面形貌、结构和粒度分布等分析。结果表明, 制备的 ITO 纳米粉体为立方晶相, 粉体的平均颗粒小于 100 nm; 与已有的 ITO 纳米粉体制备方法相比, 本溶剂热法制备过程无需高温烧结、流程简单, 反应过程所需的温度可低至 190 °C, 是迄今为止文献报导制备 ITO 的最低温度, 同时所得产物纯度高、粒度均匀、分散性很好。

关键词: ITO; 纳米粉体; 低温; 溶剂热法

中图分类号: O614.37²; O614.43²; TQ110.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)06-0991-04

Low Temperature Solvent Thermal Synthesis of Indium Tin Oxide Nano-Powder

DENG Xiao-Ling¹ CHEN Qing-Qing¹ MENG Jian-Xin^{*,2}

(¹Chemistry Department, Jinan University, Guangzhou 510632)

(²Institute of Nano-Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract: Indium Tin Oxide (ITO) nano-powder was prepared with a convenient solvent thermal method. A hydroxide precursor was first prepared from indium chloride and tin chloride by using ammonia as precipitating agent. The samples were characterized with scanning electron microscopy(SEM), X-ray diffraction(XRD) and Nano-particle size analyzer(Zetasizer Nano ZS). The results shows that the ITO nano-powder is cubic crystalline phase, with an average size smaller than 100 nm. Compared with other methods, the present solvent thermal method can produce ITO nano-powders with high purity and uniform particle size. The manipulation is very simple and convenient and no calcination process is needed. The reaction temperature can be as low as 190 °C, which is by far the lowest temperature in ITO nano-powder preparation. The sample also gives a good dispersion property benefited from the unique solvent thermal reaction environment.

Key words: ITO; nano-powder; low temperature; solvent-thermal

铟锡氧化物(ITO)是一种 n 型宽禁带半导体($E_g = 3.5$ eV)。铟锡氧化物在许多方面得到应用, 如平面显示、太阳能电池材料、微波屏蔽和防护镜^[1]等, 特别是铟锡氧化物纳米晶体粉末在屏幕显示技术方面有

着重要的应用。目前, 世界发达国家如美国、法国、日本等将 90% 的铟用于制备 ITO 材料^[2-4]。近年来报导了大量有关 ITO 纳米粉体的制备方法, 如水热法^[5-7]、共沉淀法^[8,9]及化学沉淀法^[10]等, 其中液相化学

收稿日期: 2009-02-16。收修改稿日期: 2009-04-09。

国家自然科学基金项目(No.30670523)和广东省自然科学基金团队项目(No.05200555)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tmjx@jnu.edu.cn; Tel: (020)85220223

第一作者: 邓小玲, 女, 26 岁, 硕士研究生, 助教; 研究方向: 无机纳米材料及其在分析中的应用。

共沉淀法^[11]和均相共沉淀法^[12]已成功用于工业上生产制备 ITO 纳米粉体。以上这些方法都需要首先在较低的温度得到纳米前驱体,然后在高温煅烧后才能得到 ITO 粉体,通常煅烧温度要达到 500 ℃。由于煅烧温度高,造成所得 ITO 纳米材料分散性差,颗粒间团聚严重,生产成本也较高。最近,Choi 等^[13]报道了在油胺中,利用 $\text{In}(\text{acac})_3$ ($\text{acac}=\text{acetylacetonate}$) 和 $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$, 250 ℃加热 5 h 获得了分散性很好的 ITO 纳米粉体,但必须在氩气保护下进行,所用原料价格也较昂贵,无法用于工业生产。本工作用简单的溶剂热法无需经高温煅烧,反应温度低至 190 ℃,就可以得到 ITO 纳米粉体,所制备的产物纯度高、粒度均匀、分散性很好。本文还对低温溶剂热形成 ITO 纳米粉体的机理进行了初步的讨论。

1 实验部分

按计算所需量称取氯化铟和氯化锡,先用少量稀盐酸溶解,搅拌下慢慢滴入 25% 的氨水溶液, pH 值控制在 7 左右,搅拌 1 h 得前驱体,然后将该前驱体经离心、洗涤,再以乙二醇为溶剂将其超声分散后,移到聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中在一定温度下反应一段时间。反应完成后,将所得沉淀物进行离心、洗涤,即得 ITO 纳米粉体。

采用 MSAL-XRD2 全自动 X 射线粉末衍射仪(辐射源 Cu 靶 $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, X 射线管压 36 kV, 管流 20 mA, 扫描速度 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, Ni 滤波片滤波, 闪烁探测器, 扫描范围 $15^\circ\sim 80^\circ$, 采用微分计数测定样品的晶体结构;样品的微观形貌表征和 EDS 元素组成分析采用 LEO1530 型扫描电子显微镜(EHT=20 kV, WD=9 mm, Signal A=InLens)进行;用纳米粒度仪 Zetasizer Nano-ZS 测定其平均粒度和粒度分布(Dispersant: ethanol, Material RI: 2.00, viscosity: 1.1000, Temperature: 25 ℃)。

2 结果与讨论

2.1 溶剂热溶剂的选择

图 1 给出了使用不同的物质作为溶剂在 200 ℃溶剂热反应 1 h 所得粉体的 XRD 图。可以看出,使用乙二醇为溶剂时,所得产物的 XRD 图与 In_2O_3 的标准卡片(PDF NO.06-0416)吻合得很好,而除了乙二醇之外,使用水、丙三醇等物质作为溶剂进行溶剂热反应时,在研究的温度范围内($<250\text{ }^\circ\text{C}$),都无法得到 ITO 粉体,表明溶剂的使用对 ITO 粉体的形成具

有关键的作用。如图 2 所示为利用 EDS 对所得 ITO 粉体的元素组成进行分析的结果。其中 In 和 Sn 元素的比例为 10:1,与原料中加入的 In 和 Sn 元素的比例完全相符。

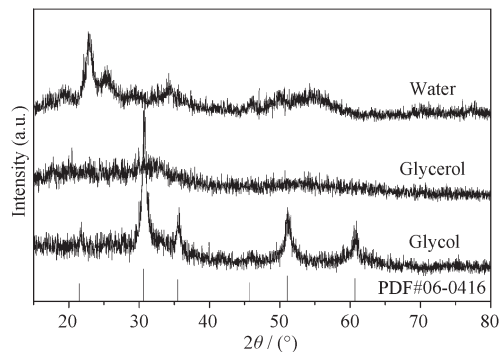


图 1 不同溶剂 200 ℃反应的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples in different solvents

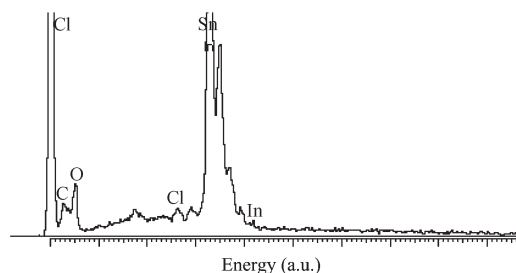


图 2 元素含量分析能谱

Fig.2 EDS spectrum of the sample

表 1 EDS 元素含量分析结果

Table 1

Element	Weight / %	Atomic / %
C(K)	3.01	10.58
O(K)	23.35	61.66
Cl(K)	0.91	1.09
In(L)	65.90	24.25
Sn(L)	6.83	2.43
Totals	100.00	100.00

2.2 反应温度对 ITO 形成的影响

图 3 为不同溶剂热温度下反应所得产物的 XRD 图,从图中可以看出,溶剂热温度高于 190 ℃时,最后所得产物为立方晶相的 ITO 粉末,而低于 190 ℃得到的粉体的 XRD 图与 SnO_2 的基本相符。同时可以看到,随着溶剂热反应温度的提高, XRD 衍射峰逐渐变的更加尖锐,表明 ITO 粉体的结晶性随温度的提高越来越好。与 Choi 等^[13]报道在油胺中,利用 $\text{In}(\text{acac})_3$ 和 $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$, 250 ℃加热 5 h 制

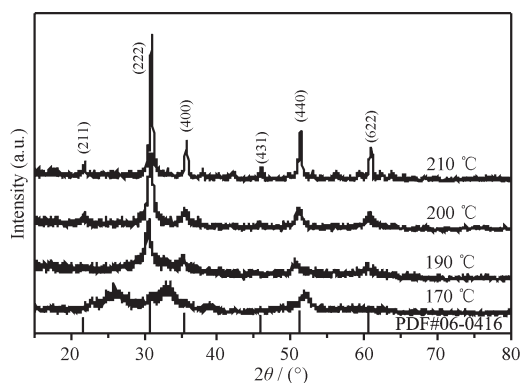


图3 不同温度下反应 2 h 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of samples prepared at different temperature

备 ITO 的方法相比,本方法所用的溶剂更加廉价和安全,所需的温度也低得多,是迄今为止所见制备 ITO 纳米粉体的最低温度。

2.3 反应时间对 ITO 形成的影响

图 4 为反应温度为 200 °C 时不同反应时间的 XRD 图,由所得图可以看出,反应时间为 1 h 即可制得产物,随反应时间的延长,衍射峰尖锐程度变化不大,表明 ITO 粉体的结晶性基本不受反应时间的影响。同时也说明,溶剂乙二醇的存在保护了 ITO 纳米粉体不会进一步长大,对 ITO 粉体的纳米化有重要的作用。

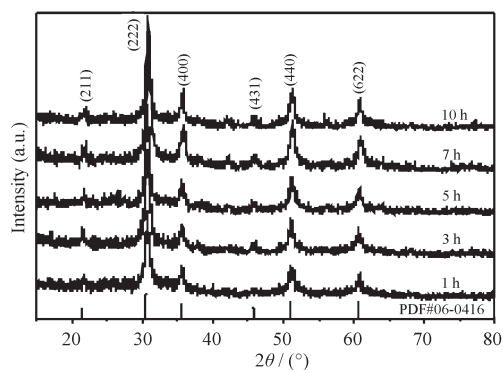


图4 不同时间下反应的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of samples at different periods of time

2.4 ITO 纳米粉体的粒度分布和粒子形貌分析

图 5(a)示出了反应温度为 200 °C 时所得 ITO 粉体的扫描电镜(SEM)照片。由图中可看出,ITO 粉体颗粒分布很均匀,具有很好的分散性、颗粒呈类球形外形,粒径均小于 100 nm。图 5(b)所示为用激光纳米粒度分析仪测量的样品的粒度分布曲线,可以看出,所得样品的平均粒径为 75 nm,粒径大小与 SEM

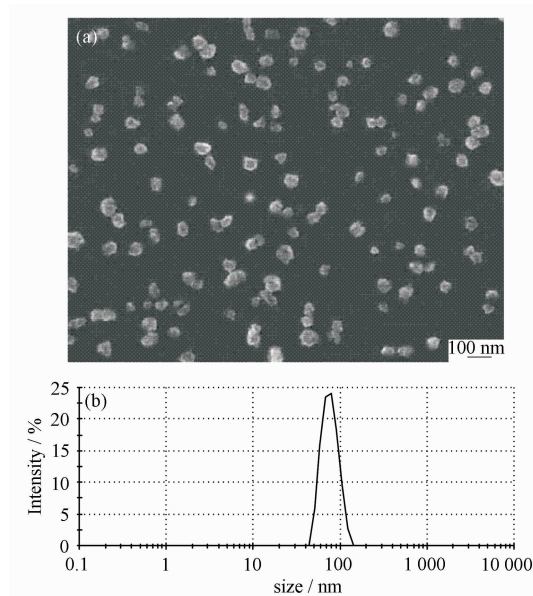


图5 200 °C 反应样品的 SEM 照片(a)与粒度分布曲线(b)

Fig.5 SEM image (a) and particle size distribution curve(b) for the sample solvent-thermal treated at 200 °C for 4 h

结果一致。粒度分布范围为 50~105 nm,具有很窄的粒度分布范围。与其他方法所得 ITO 纳米粉体相比,本法所得样品得益于溶剂热合成法中液相均匀生长的独特优点,同时不需要高温煅烧,因此颗粒间基本没有团聚现象,分散性很好,显示出溶剂热法合成 ITO 纳米材料独特的优点。

2.5 反应机理

乙二醇本身是一种有机吸水剂,可以夺取其它物质中的水分。但这种吸水能力应该还不足以直接使 ITO 纳米粉体生成,因为在具有类似吸水性质的丙三醇中即使在更高的温度下也得不到 ITO 相,如图 1 所示。

而在用乙二醇为溶剂制备 ITO 纳米粉体时,我们还观察到,ITO 纳米粉体的产生总是伴随着反应体系的颜色从无色转变为黄褐色以至黑褐色。实验表明,纯的乙二醇在反应釜中 200 °C 下保持 3 h 后没发生颜色变化,而加了少量水的乙二醇同样处理后会变成与制备 ITO 时类似的黄褐色,据此,我们推测乙二醇高温高压下的这种变化在 ITO 纳米粉体的形成过程中起着关键作用。当乙二醇在高温高压下发生变化时,可能需要消耗一定的水分,而在溶剂热反应条件下,这些水分只能来源于体系中的铜锡氢氧化物,导致氢氧化物脱水成为氧化物。

综上所述,我们认为,乙二醇在制备 ITO 的溶

剂热反应中起了双重的作用,一方面乙二醇在高温时发生的变化能夺取铟锡氢氧化物中的水分而使其形成氧化物;另一方面,乙二醇的配位作用保护 ITO 纳米粉体不致快速长大,在纳米粉体的形成中起了关键性的作用。

3 结 论

采用溶剂热法,在未引入表面活性剂和有机脱水的情况下,在低至 190 °C 的低温溶剂热条件下制备了 ITO 纳米粉体,所得 ITO 粉体结晶性好,粉体呈类球形,平均粒径 75 nm,粉体的纯度较高,由于无需高温煅烧,粉体颗粒的分散性很好。整个制备过程工艺简单,所使用的原料价格便宜,安全易得,是迄今为止成功制备 ITO 纳米粉体的最低温度。

参考文献:

- [1] LI Feng-Guang(李风光), LIU Dong-Ping(刘东平), DENG Pei (邓 培), et al. *Rare Met. & Cem. Carb. (Xiyou Jinshu Yu Yingzhi Hejin)*, **1999**, (138):15~17
- [2] Orel B, Cic-Stangar U L, Crnjak-Orel Z, et al. *J. Non-crystal. Solids*, **1994**, **167**:272~288
- [3] HE Xiao-Hu(何小虎), WEI Li(韦 莉). *Rare Met. & Cem. Carb. (Xiyou Jinshu Yu Yingzhi Hejin)*, **2003**, **31**(4):51~57
- [4] DUAN Xue-Chen(段学臣), CHEN Zhen-Hua(陈振华), ZHOU Li(周 立), et al. *Rare Met. (Xiyou Jinshu)*, **1998**, **22**(5):396~399
- [5] Xu H R, Zhu G S, Zhou H Y, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**, **88**(4):986~988
- [6] ZHU Gui-Sheng(朱归胜), XU Hua-Rui(徐华蕊), LIAO Chun-Tu(廖春图), et al. *Int. J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2005**, **20**(2):479~483
- [7] Yanagisawa K U, Dawatte C P. *J. Mater. Res.*, **2000**, **15**(6):1404~1408
- [8] ZHANG Yan-Feng(张艳峰), ZHANG Jiu-Xing(张久兴). *Adv. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2003**, **34**(5):573~574
- [9] Kim K Y, Park S B. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, **86**(1):210~221
- [10] ZHU Xie-Bin(朱协彬), DUAN Xue-Chen(段学臣), CHEN Hai-Qing(陈海清). *Non-ferr. Met. (Youse Jinshu)*, **2007**, **59**(4):40~44
- [11] LI Xuan-Hai(黎铨海), WEI Kun(魏 坤), LIANG Xin-Yuan(梁信源). *Met. Mine. (Jinshu Kuangshan)*, **2008**, **387**(9):73~77
- [12] LAI Fu-Xing(赖复兴), LIU Zhi-Yong(刘智勇), WANG Hong-Jun(王红军), et al. *Rare Met. Lett. (Xiyou Jinshu Kuaibao)*, **2005**, **24**(2):27~29
- [13] Choi S, Ki M N, Bo K P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **20**(8):2609~2611