

溶剂热法制备立方状 ITO 粉体及其电性能

彭 祥 陈玉洁 刘家祥*

(材料电化学过程与技术北京市重点实验室,
北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029)

摘要:以乙二醇、乙醇为溶剂通过溶剂热法制备出立方状 ITO 纳米粉体,研究了反应时间、NaOH 浓度对 ITO 纳米粉体形貌的影响,并讨论了溶剂体积比、NaOH 浓度对 ITO 粉体导电性的影响及机理。结果表明:采用乙二醇与乙醇做溶剂, $V_{EG}:V_{EtOH}=4:1$ 时,制备出分散性良好的立方状 ITO 纳米粉体,平均粒径为 10.7 nm,且其 XRD 衍射峰强度比 I_{400}/I_{222} 最高为 0.380;乙二醇与乙醇做溶剂, $V_{EG}:V_{EtOH}=4:1$,且 NaOH 浓度为 $0.275 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,粉体电导率最高为 $46.75 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

关键词:溶剂热法;立方状;ITO 粉体;电导率

中图分类号:TB321

文献标识码:A

文章编号:1001-4861(2017)10-1769-06

DOI:10.11862/CJIC.2017.224

Solvothermal Synthesis and Electrical Performance of Cubic ITO Powders

PENG Xiang CHEN Yu-Jie LIU Jia-Xiang*

(Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, State Key Laboratory of
Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Using ethylene glycol, ethanol as mixed solvents, cubic shape ITO powders were synthesized. The effect of reaction time, the concentration of NaOH on the phase and the morphology of ITO powders was investigated, and their influence on the electric conductivity and the mechanisms of ITO powders were also discussed. The results show that using the ethylene glycol and ethanol as mixed solvents, $V_{EG}:V_{EtOH}=4:1$, the cubic shape ITO powders with good dispersancy are prepared, the average particle size is 10.7 nm, and the XRD diffraction intensity ratio I_{400}/I_{222} gets up to 0.380. when the ethylene glycol and ethanol act as mixed solvents, $V_{EG}:V_{EtOH}=4:1$, and the concentration of NaOH is $0.275 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the electric conductivity of the powder gets up to the maximum $46.75 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Keywords: solvothermal method; cubic shape; ITO powder; electric conductivity

0 引 言

透明导电氧化物(TCO)因其宽能带隙而有着优异的光电性能^[1]。铟锡氧化物(ITO)被认为是性能最好的 TCO。ITO 薄膜有极高的非线性光学性能,有望成为在光子学应用等领域引起新一轮变革的材料^[2]。ITO 薄膜作为透明显示电极被广泛应用在平板

显示器(FPD)上^[3]。ITO 薄膜主要通过磁控溅射法制备。磁控溅射法制备 ITO 薄膜使用的阴极材料是 ITO 靶材。ITO 靶材的密度、纯度和电性能很大程度影响 ITO 薄膜的质量^[4]。而 ITO 粉体的形貌和粒径极大的影响了 ITO 靶材性能。立方状粉体由于其粉体粒子之间接触面积大,具有较小的电阻率,而小粒径的纳米颗粒具有较高的致密化驱动力,很多学

收稿日期:2017-04-19。收修改稿日期:2017-07-23。

北京市自然科学基金(No.2142025)资助项目。

*通信联系人。E-mail:ljxpost@263.net, Tel:010-64446432

者致力于这方面的研究。溶剂热法制备纳米粉体具有粒径小、团聚程度低、结晶度高等优点,并可以实现一步制备氧化物粉体的目的,制备工艺简单,产品性能优异^[5]。Sasaki 等^[6]以乙二醇为溶剂通过改变 NaOH 浓度实现了立方状 ITO 纳米粉体粒径在 15.1~43.5 nm 的可控制备,并研究了 Sn 与 In 物质的量之比对粉体电阻率的影响。更小粒径的 ITO 纳米粉体及其导电性研究却鲜有报道^[7-8]。本文采用了溶剂热法实现了 ITO 纳米粉体较小粒径的制备,研究了溶剂比例(体积比,下同)、NaOH 浓度对粉体的 XRD 衍射峰强度比 I_{400}/I_{222} 和导电性的影响,并阐述了其影响机理。

1 实验方法

1.1 实验步骤

溶剂总体积为 80 mL,分别添加不同比例的优级纯乙二醇(EG)与乙醇(EtOH),分为 5 组:(a) EG, (b) $V_{EG}:V_{EtOH}=4:1$, (c) $V_{EG}:V_{EtOH}=1:1$, (d) $V_{EG}:V_{EtOH}=1:4$, (e) EtOH。分别加入 3.818 g (10 mmol) 纯度大于 99.99% 的 $In(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$, 1.909 g (5.4 mmol) 纯度大于 99.99% 的 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 至完全溶解,在 65 °C 条件下分别加入适量优级纯 NaOH,使溶液中 NaOH 浓度分别为 0.275, 0.550, 0.825 mol·L⁻¹,搅拌至完全溶解得到澄清混合溶液,置于 100 mL 水热反应釜中,在 250 °C 下分别反应不同时间得到深蓝色 ITO 粉体沉淀。将制得的粉体用电阻大于 15 MΩ 的去离子水洗涤至无杂质离子,于真空干燥箱中干燥 24 h 制得 ITO 纳米粉体颗粒。

1.2 测试与表征

采用 D8 AdvanceX 射线衍射仪对 ITO 粉体的物相进行表征(Cu Kα, λ=0.154 056 nm, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描角度范围 2θ 为 10°~90°), FEIT-20 型透射电镜对 ITO 粉体形貌进行表征(200 kV)。通过测量 100 个 ITO 纳米粉体粒径计算其平均粒径。将 ITO 粉体压成直径为 15 mm 的薄圆片,采用型号为 SX1934 四探针电阻仪测量 ITO 粉体样品的电阻率,根据电阻率计算电导率。

2 结果与讨论

2.1 溶剂不同比例对 ITO 粉体物相、形貌的影响

图 1 为在不同比例的乙二醇与乙醇混合溶剂中 250 °C 下反应 12h, 且 NaOH 浓度为 0.550 mol·L⁻¹ 时制得的粉体的 XRD 图。由图 1 可知当溶剂全

部为乙二醇以及 $V_{EG}:V_{EtOH}$ 为 4:1, 1:1 时,产物全部为立方相 ITO(PDF No.06-0416),当溶剂比例为 1:4 时,产物中六方相 ITO 前驱体 InOOH 占主要成分,掺杂部分立方相 ITO;当溶剂全部为乙醇时,产物全部为 InOOH 相。

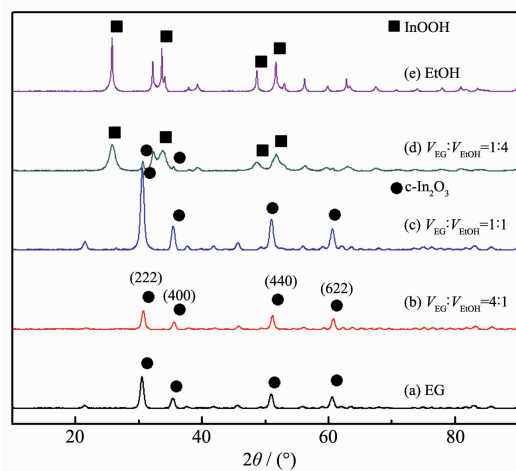
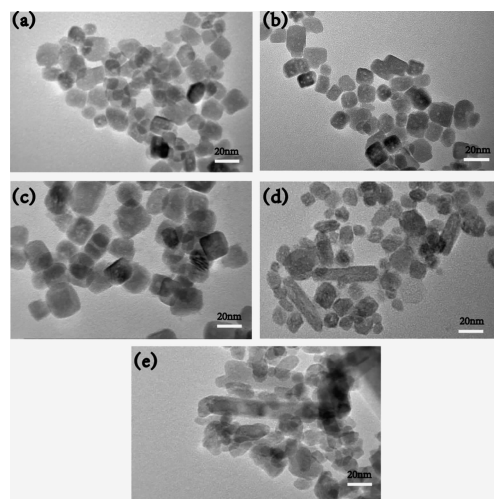


图 1 不同比例的乙二醇与乙醇混合溶剂中制得的粉体的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of powders synthesized with different volume ratio of EG and EtOH

图 2 为不同溶剂比例制得的粉体的 TEM 照片。由图 2 可知,乙二醇与乙醇的比例对粉体的形貌和粒径有较大的影响,纯乙二醇作溶剂制得平均粒径 14.7 nm 的立方状 ITO 纳米颗粒,当 $V_{EG}:V_{EtOH}$



(a) EG, (b) $V_{EG}:V_{EtOH}=4:1$, (c) $V_{EG}:V_{EtOH}=1:1$, (d) $V_{EG}:V_{EtOH}=1:4$, (e) EtOH

图 2 不同比例的乙二醇与乙醇混合溶剂中制备的纳米颗粒 TEM 照片

Fig.2 TEM images of powders synthesized with different volume ratios of EG and EtOH

=4:1 时,产物形貌为分散性良好、立方状 ITO 纳米颗粒,平均粒径为 10.7 nm,与 Scherrer 公式计算出的粒径基本符合,说明加入适量的乙醇可以降低立方状 ITO 粉体的粒径。当溶剂比例为 1:1 时,出现部分球形颗粒,且平均粒径为 18.3 nm,粒径随球形颗粒的出现变大。随乙醇掺杂比例的升高,产物由立方相氧化物转变为六方相氢氧化物。当 $V_{EG}:V_{EOH}=1:4$ 时,粉体主要为分散性较好的不规则球形颗粒,夹杂部分棒状颗粒和立方状颗粒,平均粒径为 10.2 nm。可见,溶剂全部为乙醇时,前驱体粉体出现团聚,主要为不规则球形颗粒,夹杂有棒状颗粒,没有立方状颗粒,粉体平均粒径为 9.8 nm。随混合溶剂中乙醇掺杂比例的升高,平均粒径先减小后增大,颗粒基本为立方状,粒径的变化与溶剂的粘度有关。当乙醇的掺杂比例继续升高时,颗粒形貌由立方状逐渐向不规则球状转变,并有棒状颗粒生成。

2.2 不同溶剂热反应时间对 ITO 粉体颗粒形貌的影响

图 3 为 $V_{EG}:V_{EOH}=4:1$ 时,NaOH 浓度为 $0.550 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,不同反应时间制得的 ITO 纳米粉体的 TEM 照片。由图 3 可知,反应时间为 4 h 时,制得的 ITO 纳米颗粒平均粒径为 8.4 nm,形貌近似立方状。当反应时间增加到 8 h,制得的 ITO 纳米颗粒出现团聚,平均粒径为 9.2 nm,形貌近似为立方状。当反应时间增加至 12 h,产物为分散性良好,平均粒径为 10.7 nm 的立方状 ITO 纳米颗粒。当反应时间为 24 h 时,产物为平均粒径 14.6 nm,分散性良好的立方状 ITO 纳米颗粒。邓小玲等^[9]发现在乙二醇为溶剂的反应条件下,随溶剂热反应时间的增加 ITO 纳米颗粒不会长大,而乙二醇与乙醇作溶剂时纳米颗粒长大较明显,说明乙醇的添加改变了溶剂的性质。

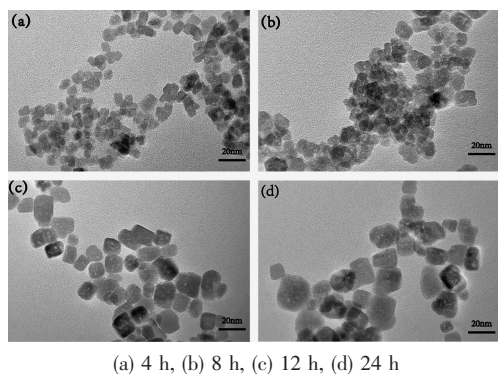


图 3 不同反应时间制得的 ITO 纳米颗粒 TEM 照片
Fig.3 TEM images of ITO powders synthesized with different reacting time

图 4 为溶剂热反应时间与粒径的关系图。由图 4 可知,反应时间与粉体粒径呈线性关系,关系式为式 1($R^2=0.9923$):

$$D=0.3178+6.9107t \quad (1)$$

其中: D 为粉体的平均粒径, nm; t 为溶剂热反应时间, h。

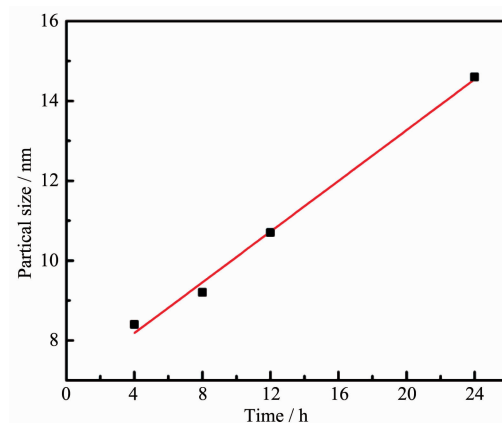


图 4 不同反应时间与 ITO 纳米粉体粒径之间的关系

Fig.4 Relationship between the particle size of ITO powders and the reacting time

2.3 不同 NaOH 浓度对 ITO 纳米粉体的物相及形貌影响

图 5 为当 $V_{EG}:V_{EOH}=4:1$ 时,添加不同浓度的 NaOH 对 ITO 纳米粉体物相的影响。由图 5 可知,不同 NaOH 浓度下制得的 ITO 纳米粉体均为 In_2O_3 晶体结构,与标准 XRD 卡片(PDF No.06-0416)一致,说明在 $0.275 \sim 0.825 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,NaOH 浓度对 ITO 纳米粉体物相组成没有影响。

图 6 为 $V_{EG}:V_{EOH}=4:1$ 时,添加不同浓度 NaOH

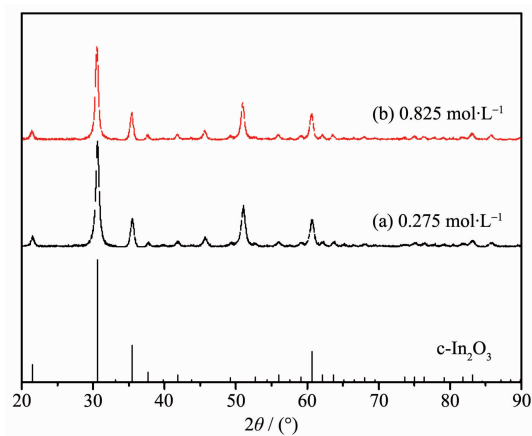


图 5 不同 NaOH 浓度制得 ITO 纳米粉体的 XRD 图
Fig.5 XRD patterns of ITO powders synthesized with different concentrations of NaOH

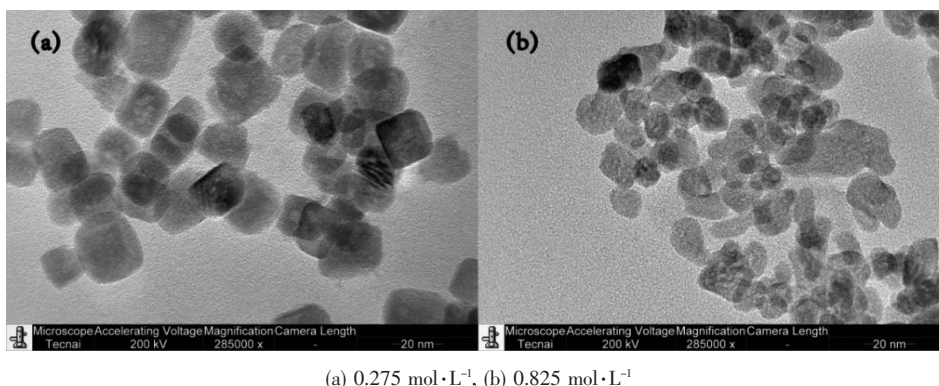


图 6 添加不同 NaOH 浓度制得的 ITO 纳米粉体的 TEM 照片

Fig.6 TEM images of ITO powders synthesized with different concentrations of NaOH

制得的 ITO 纳米粉体颗粒的 TEM 照片。由图 6 可知,当 NaOH 浓度为 $0.275 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,ITO 纳米粉体颗粒形貌为立方状,平均粒径为 16.2 nm 。当 NaOH 浓度为 $0.825 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,得到的粉体颗粒形貌为不规则球形,平均粒径为 9.4 nm 。根据溶解-再沉淀机理^[10],添加少量的 NaOH 时,晶体成核速率较低,晶粒增长速率较快,最终生长为立方状晶粒,且其粒径较大。随着 NaOH 浓度的增加,晶体的成核速率就会变大,晶粒增长速率相对较小,最终粒径变小,形貌变为不规则球形。说明 NaOH 浓度对粉体的粒径和形貌均有较大影响。

2.4 溶剂热法制备的 ITO 纳米粉体电导性

采用溶剂热法得到的 ITO 纳米粉体是深蓝色的,对混合溶剂($V_{\text{EG}}:V_{\text{EtOH}}=4:1$)制得的粉体进行 XPS 测试,通过 XPS 全谱(限于篇幅本文略)显示有 In、O、Sn 三种元素组成,并没有其他的杂质,这与 XRD 结果相一致;由 $\text{O}1s$ 的 XPS 谱图显示氧元素有 3 个结合能峰位,分别是 529.9 、 531.1 和 531.7 eV ,3 个结合能峰位分别对应 In-O 键中的氧、Sn-O 键中的氧以及存在缺陷时 In-O 键中的氧^[11],其中氧空位的含量为 32.526% 。张怡青等^[12]通过共沉淀法制备了黄绿色 ITO 纳米粉体,XPS 分析结果显示黄绿色立方相 ITO 纳米粉体的氧空位含量为 27.282% 。研究也表明蓝色 ITO 粉体由于存在更多的氧空位,有着更高的载流子浓度,导电性也越高^[13-14]。文献^[15-16]指出 X 射线衍射峰强度较大的粉体具有较高的霍尔迁移率和较低的电阻。粒径也是影响电导率的关键因素,Ali 等^[17]发现薄膜电阻率与粉体晶粒大小成指数关系。XRD 衍射峰强度比也可反映产物的电导率信息,Kamei 等^[18-19]发现沿(111)面生长的 ITO 薄膜具有不均匀的氧空位分布,容纳更多的间隙氧原子,

间隙氧原子可以与 ITO 晶格中的替代 Sn 原子结合降低载流子浓度,因此(111)ITO 薄膜总是比(100)薄膜导电性差,要想得到高密度自由电子的 ITO 纳米粉体必须要抑制(111)面的取向增长,而相对自由电子密度可以用 XRD 衍射峰强度比 I_{400}/I_{222} 来表征。

图 7 为不同比例的乙二醇与乙醇混合溶剂中对应的粉体电导率与 XRD 衍射峰强度比 I_{400}/I_{222} 比值。由图 7 可知,粉体电导率数值基本与 I_{400}/I_{222} 数值变化趋势相对应,当溶剂为乙二醇时,粉体的电导率较高,这是由于粉体的粒径较大,比表面积较低,电子在粉体表面散射程度较小,且形貌为立方状,XRD 衍射峰强度较高,因此电导率较高。当溶剂比例 $V_{\text{EG}}:V_{\text{EtOH}}=4:1$ 时, I_{400}/I_{222} 最高为 0.380 ,电导率最高。

Lee 等^[20]研究发现随溶剂粘度的增加, I_{400}/I_{222} 逐渐增加。同时添加 NaOH、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_4\cdot$

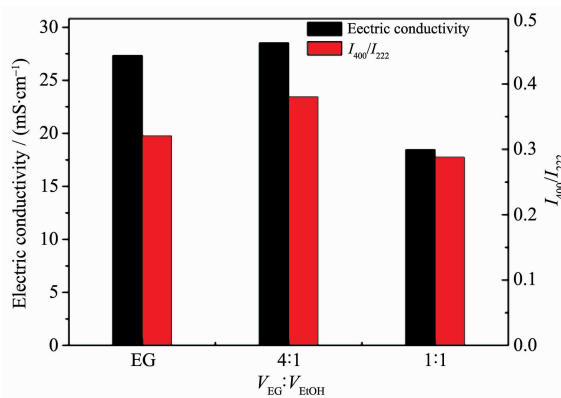


图 7 不同比例的乙二醇与乙醇混合溶剂中制备的粉体电导率曲线和 I_{400}/I_{222} 比值

Fig.7 Electric conductivity curves of the powders with different volume ratios of EG and EtOH and I_{400}/I_{222} value

5H₂O 时,不同乙二醇与乙醇体积比的溶液粘度在表 1 列出。该实验结果基本和虞大红^[20]的拟二元溶质聚集模型相一致。即添加一定量的乙醇在某种程度上可增加溶剂的粘度。当溶剂比例 $V_{EG}:V_{EtOH}=4:1$ 时,溶剂粘度增加,即部分乙醇的添加使分子间作用力变大,压缩了晶粒生长的空间,使其粒径变小。当溶剂比例 $V_{EG}:V_{EtOH}=1:1$ 时, I_{400}/I_{222} 降低了,这是由于溶剂粘度降低,分子间作用力变小,并出现部分球形颗粒,球形颗粒与其他颗粒间为点接触,使接触面积变小,电子散射增大,电导率下降。

表 1 不同乙二醇与乙醇体积比溶液的粘度

Table 1 Viscosity of the solution with different volume ratios of EG to EtOH

$V_{EG}:V_{EtOH}$	Viscosity / (Pa·s)
Ethylene glycol	0.011
4:1	0.033
1:1	0.013

图 8 为不同浓度 NaOH 制备的 ITO 纳米粉体电导率和 I_{400}/I_{222} 比值曲线。韩兰英等^[22]发现,随无机盐添加量的增加,烷基醚硫酸盐(AES)水溶液粘度先变大后变小。由图 8 可知,添加少量 NaOH 时 I_{400}/I_{222} 较小,这是由于 NaOH 添加量较少,溶液中 In^{3+} 和 Sn^{4+} 浓度较高,溶液粘度较低,但其形貌为立方状,粒径小,XRD 衍射峰强度高,电导率最高为 46.75 mS·cm⁻¹。继续增加 NaOH 浓度导致 In^{3+} 和 Sn^{4+} 减少,溶剂粘度增加, I_{400}/I_{222} 也增加,粒径变小。添加过量 NaOH 导致溶液 Na⁺ 电解质浓度增大,溶液粘度变小,且碱性变强,晶粒成核速率变强大,形貌为不规

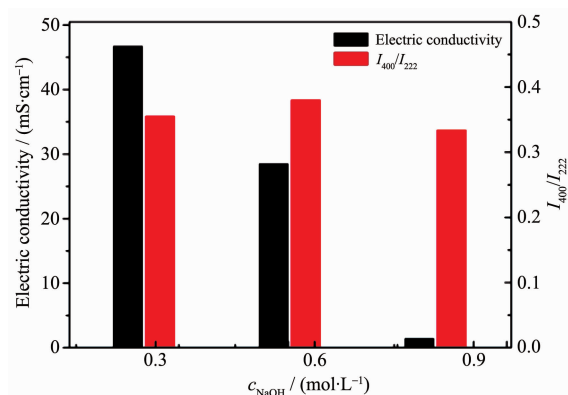


图 8 不同 NaOH 浓度制备的 ITO 纳米粉体电导率和 I_{400}/I_{222} 比值

Fig.8 Electric conductivity and I_{400}/I_{222} value of ITO nanopowders prepared with different concentrations of NaOH

则球形,不利于 I_{400}/I_{222} 增大,导电性变差。

3 结 论

使用乙二醇与乙醇作溶剂,且其比例 $V_{EG}:V_{EtOH}=4:1$ 时制备出粒径为 10.7 nm、分散性良好的立方状 ITO 纳米粉体;通过改变不同溶剂热反应时间,得出溶剂热反应时间与粉体粒径成线性关系,关系式为 $D=0.317\ 8+6.910\ 7t$;改变 NaOH 的添加浓度,制得不同粒径和形貌的 ITO 纳米粉体颗粒。

乙二醇与乙醇作溶剂且其比例 $V_{EG}:V_{EtOH}=4:1$, NaOH 浓度为 0.550 mol·L⁻¹ 时,制得粉体 I_{400}/I_{222} 最高值为 0.380;乙二醇与乙醇作溶剂且其比例为 4:1, NaOH 浓度为 0.275 mol·L⁻¹ 时,粉体电导率最高为 46.75 mS·cm⁻¹。

参考文献:

- [1] ZHONG Zhi-You(钟志有), LU Zhou(陆轴). *New Chemical Materials*(化工新型材料), **2016**,**44**(8):62-64
- [2] Alam M Z, De Leon I, Boyd R W. *Science*, **2016**,**353**(6287):795-797
- [3] Sunde T O L, Einarsrud M-A, Grande T. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2013**,**33**(3):565-574
- [4] DUAN Yu-Lu(段雨露), YE Rui(叶锐), YAN Xing-Chen(闫星辰), et al. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程), **2014**,**19**(13):413-419
- [5] GU Ying-Ying(古映莹), FENG Sheng-Sheng(冯圣生), ZHANG Li-Juan(张丽娟), et al. *Chinese Journal of Rare Metal*(稀有金属), **2006**,**30**(4):466-468
- [6] Sasaki T, Endo Y, Nakaya M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**, **20**:8153-8157
- [7] Senthikumar V, Senthil K, Vickraman P. *Mater. Res. Bull.*, **2012**,**47**(4):1051-1056
- [8] Huaman J L C, Tanoue K, Miyamura H, et al. *New J. Chem.*, **2014**,**38**(8):3421-3428
- [9] DENG Xiao-Ling(邓小玲), CHEN Qing-Qing(陈清清), MENG Jian-Xin(孟建新). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(6):991-994
- [10] Hirano M, Kato E. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**,**82**(3):786-788
- [11] Choi C H, Han S Y, Su Y W, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, **3**:854-860
- [12] ZHANG Yi-Qing(张怡青), LIU Jia-Xiang(刘家祥). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(2):249-254
- [13] Ba J H, Fattakhova-Rohlfing D, Feldhoff A, et al. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**(12):2848-2854

- [14] Shimada S, Mackenzie K J D. *J. Cryst. Growth*, **1981**, **55**:453-456
- [15] Kim D, Han Y, Cho J S, et al. *Thin Solid Films*, **2000**, **377** (388):81-86
- [16] Thilakan P, Kumar J. *Vacuum*, **1997**, **48**(5):463-466
- [17] Ali D, Butt M Z, Muneer I, et al. *Optik*, **2017**, **128**:235-246
- [18] Kamei M, Shigesato Y, Takaki S. *Thin Solid Films*, **1995**, **259**:38-45
- [19] Kamei M, Enomoto H, Yasui I. *Thin Solid Films*, **2001**, **392**: 265-268
- [20] Lee J S, Choi S C. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2005**, **25**(14):3307-3314
- [21] YU Da-Hong(虞大红), LIU Hong-Lai(刘洪来), HU Ying(胡英). *Journal of East China Institute of Chemical Technology* (华东化工学院学报), **1991**(2):159-164
- [22] HAN Lan-Ying(韩兰英), CHEN Guang-Ding(陈光定). *Journal of Shangrao Teachers College* (上饶师专学报), **1997**, **17**(6):53-56