

文章编号: 1000-324X(2006)05-1073-06

氯离子与铟离子的总浓度比对铟锡氧化物前驱体 (氢氧化物) 粒径的影响

陈 林^{1,2}, 吴伯麟^{1,2}

(1. 桂林工学院省部共建有色金属材料及其加工新技术教育部重点实验室, 桂林 541004; 2. 桂林工学院材料与化学工程系, 桂林 541004)

摘 要: 用络盐法制备了铟锡氧化物 (ITO) 纳米粉末. 通过对铟和锡的络合盐 $[(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ 的制备研究, 证实了反应初始溶液中络离子的存在. 通过调节氯离子与铟离子的总浓度比研究了络离子对 ITO 前驱体 (氢氧化物) 粒径的影响. 提出了络离子对纳米 ITO 粉末粒径的影响原理: 络离子的存在, 降低了反应初始溶液中游离 In^{3+} 和 Sn^{4+} 的浓度, 有利于纳米级 ITO 粉末的生成. 通过 XRD 和激光粒度仪对 ITO 前驱体 (氢氧化物) 进行了表征.

关 键 词: 铟锡氧化物 (ITO); 络盐法; 原理; 前驱体

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 笔记本电脑、掌上电脑等越来越普及, 这些电脑都采用液晶平板显示器和等离子体显示器, 其开关速度快且体积小、质量轻, 并且从经济上讲这些显示器价格占电脑的 $1/4 \sim 1/2$, 更重要的是其利润占电脑的 $1/3$ 以上. 这是因为这类显示器有相当的高科技含量, 而其透明电极都采用铟锡氧化物 (ITO) 膜, 该膜制备工艺又是决定其质量的关键技术之一. 制备 ITO 膜的方法很多, 但要制备大面积且高性能的 ITO 膜, 目前公认最好的方法是磁控溅射方法, 而所需的磁控 ITO 靶有铟锡合金靶和 ITO 陶瓷靶两种. 制备铟锡合金靶较容易, 但磁控溅射 ITO 膜在工艺上有一定难度, 工艺参数对 ITO 膜性能太敏感, 尤其是氧成分难以控制. 与此相反, 制备 ITO 陶瓷靶相对比较复杂, 但磁控溅射 ITO 膜较容易, 工艺参数与膜性能依赖性不强, 因为靶本身就是铟锡氧化物, 氧含量控制较容易. 考虑到规模生产, 一般都采用 ITO 陶瓷靶. 为此, 首先要制备出 ITO 粉末, 再经高压压制并烧结成 ITO 靶. ITO 作为显示器中的主要导电薄膜材料正向精细加工化, 低阻化及成膜大面积化发展. 目前 ITO 薄膜主要是通过溅射 ITO 靶材而获得, 因此 ITO 靶材也将向高密度、大尺寸方向发展; 而要获得高质量的 ITO 靶材, 单分散、粒径小且分布窄、高纯度的 ITO 粉末的制备是关键^[1~7].

制备 ITO 粉体的技术方法很多, 归纳起来有溶胶 - 凝胶法、水热法、微乳法、喷雾热解法及化学沉淀法等, 但能够用于工业上生产制备 ITO 粉体的方法仅有液雾氧化燃烧法、液

收稿日期: 2005-11-09, 收到修改稿日期: 2006-03-27

基金项目: 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室开放基金

作者简介: 陈 林 (1981-), 男, 硕士研究生. E-mail: rymw27@163.com

相化学共沉淀法和均相共沉淀法^[1~3,5,7]. 本文采用我们提出的络盐法制备 ITO 纳米粉末, 着重研究了络离子对 ITO 前驱体(氢氧化物)粒径的影响.

2 实验部分

实验以纯铟、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用络盐法制备 ITO 纳米粉末. 为了方便计量, 实验中我们用盐酸溶解金属铟, 加入沉淀剂将其转化为氢氧化铟粉末待用.

2.1 络合盐晶体的制备

用电子天平称取 0.5g 自制的 $\text{In}(\text{OH})_3$ 粉末, 按氯离子与铟离子的总浓度比(摩尔比, 本文以后记为 $T_{\text{Cl}}/T_{\text{In}}=5$) 加入盐酸溶解, 按 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2=9:1$ (质量比) 加入 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 然后滴入质量百分比浓度为 20% 的 NH_4HCO_3 溶液至 $\text{pH}=2\sim 3$, 用玻璃棒搅拌至溶液澄清, 于 80°C 烘干便可得到无色透明晶体.

用电子天平称取 0.36g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 按 $\text{Cl}:\text{Sn}=6:1$ (摩尔比) 加入盐酸, 然后滴入质量百分比浓度为 20% 的 NH_4HCO_3 溶液至 pH 值为 2 左右, 搅拌至溶液澄清, 将所得溶液于 80°C 烘干便可得到无色透明的八面体型晶体.

2.2 前驱体的制备

用电子天平称取五份 1.0g 自制的 $\text{In}(\text{OH})_3$ 粉末, 按 $T_{\text{Cl}}/T_{\text{In}}$ 为 3、4、5、6 和 7 分别加入不同量的盐酸配制成的五份 InCl_3 和 HCl 的混合溶液, 再按 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2=9:1$ (质量比) 分别加入 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 然后加入蒸馏水都稀释至铟离子总浓度为 0.5mol/L . 在 60°C 恒温水浴和强烈搅拌的条件下, 分别向这五份反应初始溶液中匀速滴入质量百分比浓度为 20% 的 NH_4HCO_3 溶液至 $\text{pH}=6\sim 7$, 陈化 0.5h 后将所得前驱体过滤、蒸馏水洗涤 5~6 次、烘干, 在 700°C 煅烧 2h 便可得到 ITO 粉末.

2.3 表征方法

用日本理学 RigaKu D/MAX 2500V X 射线衍射仪对所合成的晶体和前驱体进行物相分析; 用日本电子公司的 JSM-5610LV 扫描电镜所带的能谱仪对合成晶体进行成分分析; 用英国马尔文的 Zetasizer Nano S90 激光纳米粒度分析仪对烘干前后的前驱体进行粒度分析.

3 结果和讨论

3.1 $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ 的 XRD 分析

图 1 为在 InCl_3 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 HCl 的混合溶液(氯离子与铟离子的总浓度比为 5:1) 中加入 20% 的 NH_4HCO_3 溶液至 $\text{pH}=2\sim 3$, 于 80°C 烘干所得澄清溶液后析出晶体的 XRD 图谱, 确定其为 $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 并没有发现 Sn^{4+} 所可能形成的络合物的衍射峰. 因为 In^{3+} 和 Sn^{4+} 的离子半径相近, Sn^{4+} 很可能已经取代了部分 In^{3+} , 固溶入 $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中; Sn^{4+} 也可能已经水解, 但其络合物的晶粒非常小, 所以在 XRD 图中观察不到 Sn^{4+} 所可能形成的络合物的衍射峰. 图 2 是 $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的能谱图. 从图中可以看出所得晶体中含有 N^{3-} 、 In^{3+} 和 Cl^- (H^+ 能谱仪无法测出), 并没有 Sn^{4+} . 所以, Sn^{4+} 应该已经水解, 并没有固溶入 $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中形成固溶体. 图 3 是在 SnCl_4 和 HCl 的混合溶液中加入 NH_4HCO_3 溶液至 $\text{pH}=2$, 于 80°C 烘干所得澄清溶液后所得八面体型晶体的 XRD 图谱, 确定其为 $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$. 通过实验已经证实了在反应初始溶液中存在着 $\text{In}^{3+}-\text{Cl}^-$ 和 $\text{Sn}^{4+}-\text{Cl}^-$ 的

两种单核络合物体系.

3.2 前驱体的粒径随 T_{Cl}/T_{In} 变化关系

图 4 为前驱体的粒径随 T_{Cl}/T_{In} 的变化曲线. 从图 4 中可以看出烘干后的费氏粒度变大, 但是烘干前后的费氏粒度都随 T_{Cl}/T_{In} 变大而逐渐变小, 当 $T_{Cl}/T_{In}=5$ 以后粒径变化不明显. 这可能是因为反应初始溶液中形成络离子的量发生变化所致.

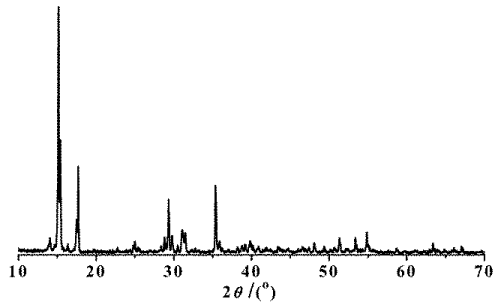


图 1 $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$

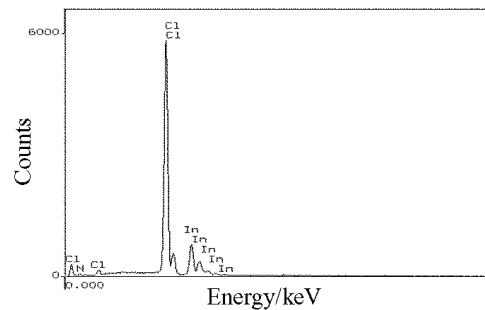


图 2 $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$ 的能谱图

Fig. 2 EDS curve of $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$

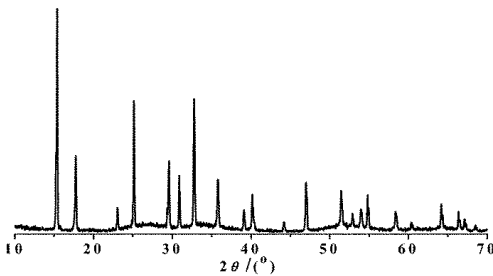


图 3 $(NH_4)_2SnCl_6$ 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of $(NH_4)_2SnCl_6$

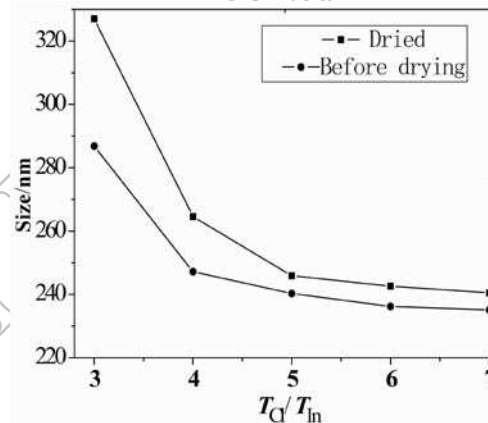


图 4 前驱体粒径随 T_{Cl}/T_{In} 的变化曲线

Fig. 4 Relation between precursor sizes and T_{Cl}/T_{In}

通过络离子的稳定常数可以计算出随着反应初始溶液中 T_{Cl}/T_{In} 的变大形成络离子的量发生变化的情况. 具体计算为: 用 T_{Cl} 记为反应溶液中 Cl^- 的总浓度, T_{In} 记为 In^{3+} 的总浓度, $[Cl^-]$ 表示游离 Cl^- 浓度, $[In^{3+}]$ 表示游离 In^{3+} 的浓度, $[InCl]$ 、 $[InCl_2]$ 、 $[InCl_3]$ 、 $[InCl_4]$ 、 $[InCl_5]$ 分别为 $In^{3+}-Cl^-$ 单核络合物体系中各级络离子的浓度 (为简便起见, 把络离子所带电荷省略不写). 因为反应溶液中 In 与 Sn 的摩尔比为 9.77:1.00, 所以为了简便起见, 只考虑 In^{3+} 形成的络离子. K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 、 K_5 是 $In^{3+}-Cl^-$ 单核络合物体系中各级络离子的逐级稳定常数, 可分别称为第一级、第二级……第五级稳定常数. 一般, 逐级稳定常数总是随配位数的增加而减小, 即 $K_1 > K_2 > K_3 > K_4 > K_5$. β_1 、 β_2 、 β_3 、 β_4 、 β_5 分别为各级络离子 $InCl$ 、 $InCl_2$ 、 $InCl_3$ 、 $InCl_4$ 、 $InCl_5$ 的累积稳定常数, 且 $\beta_1 = K_1$ 、 $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$ 、 $\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$ 、 $\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$ 、 $\beta_5 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5$. 根据各级络离子的逐级稳定常数和累积稳定常数可计算出 $In^{3+}-Cl^-$ 单核络合物体系中各级络离子存在的比例, 表达式如 (1)~(6), 其中 Φ_0 、 Φ_1 、 Φ_2 、 Φ_3 、 Φ_4 、 Φ_5 分别表示 $[In^{3+}]$ 、

[InCl]、[InCl₂]、[InCl₃]、[InCl₄]、[InCl₅] 存在的比例^[8,9].

$$\Phi_0 = [\text{In}^{3+}] / T_{\text{In}} = 1 / (1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Cl}^-]^4 + \beta_5[\text{Cl}^-]^5) \quad (1)$$

$$\Phi_1 = [\text{InCl}] / T_{\text{In}} = \Phi_0 \beta_1 [\text{Cl}^-] \quad (2)$$

$$\Phi_2 = [\text{InCl}_2] / T_{\text{In}} = \Phi_0 \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 \quad (3)$$

$$\Phi_3 = [\text{InCl}_3] / T_{\text{In}} = \Phi_0 \beta_3 [\text{Cl}^-]^3 \quad (4)$$

$$\Phi_4 = [\text{InCl}_4] / T_{\text{In}} = \Phi_0 \beta_4 [\text{Cl}^-]^4 \quad (5)$$

$$\Phi_5 = [\text{InCl}_5] / T_{\text{In}} = \Phi_0 \beta_5 [\text{Cl}^-]^5 \quad (6)$$

反应溶液中 In³⁺ 的总浓度和 Cl⁻ 的总浓度可表示为:

$$T_{\text{In}} = [\text{In}^{3+}] + [\text{InCl}] + [\text{InCl}_2] + [\text{InCl}_3] + [\text{InCl}_4] + [\text{InCl}_5] \quad (7)$$

$$T_{\text{Cl}} = [\text{Cl}^-] + [\text{InCl}] + 2[\text{InCl}_2] + 3[\text{InCl}_3] + 4[\text{InCl}_4] + 5[\text{InCl}_5] \quad (8)$$

将 (2)~(6) 式代入 (8) 式可得:

$$T_{\text{Cl}} = [\text{Cl}^-] + T_{\text{In}} \Phi_0 (\beta_1 [\text{Cl}^-] + 2\beta_2 [\text{Cl}^-]^2 + 3\beta_3 [\text{Cl}^-]^3 + 4\beta_4 [\text{Cl}^-]^4 + 5\beta_5 [\text{Cl}^-]^5) \quad (9)$$

然后将 (1) 式代入此式且式两边同时除以 T_{In} 可得:

$$\frac{T_{\text{Cl}}}{T_{\text{In}}} = \frac{[\text{Cl}^-]}{T_{\text{In}}} + \frac{\beta_1 [\text{Cl}^-] + 2\beta_2 [\text{Cl}^-]^2 + 3\beta_3 [\text{Cl}^-]^3 + 4\beta_4 [\text{Cl}^-]^4 + 5\beta_5 [\text{Cl}^-]^5}{1 + \beta_1 [\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3 [\text{Cl}^-]^3 + \beta_4 [\text{Cl}^-]^4 + \beta_5 [\text{Cl}^-]^5} \quad (10)$$

因为 β_1 、 β_2 、 β_3 、 β_4 、 β_5 为常数, T_{In} 一定, 则 (10) 式表明: T_{Cl}/T_{In} 只与 [Cl⁻] 有关. 同样, (1) 式也表明 Φ_0 (即游离 In³⁺ 的比例) 也只与 [Cl⁻] 有关. 所以, 结合两式可作出 Φ_0

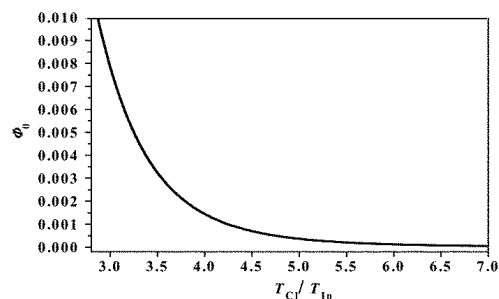


图 5 游离 In³⁺ 的比例随 T_{Cl}/T_{In} 的变化曲线
Fig. 5 Relation between content of dissociative In³⁺ and T_{Cl}/T_{In}

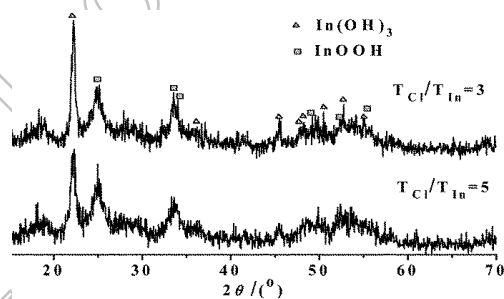


图 6 不同 T_{Cl}/T_{In} 所得前驱体的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of the precursors under different T_{Cl}/T_{In} conditions

随 T_{Cl}/T_{In} 变化的关系图, 如图 5 所示. 对比图 4 和图 5, 可以看出两者的变化趋势是一致的. 说明随着 T_{Cl}/T_{In} 的变大, 即随着在溶液中加入盐酸的量增大时, In³⁺ 与 Cl⁻ 形成络离子的比例增大, 使得游离 In³⁺ 的百分比降低. 在反应初始溶液的 In³⁺ 总浓度相同时, 游离 In³⁺ 的百分比降低即游离 In³⁺ 的浓度降低, 从而降低了反应初始溶液中构晶离子的过饱和度, 使得前驱体的晶核生长速率变小, 所以前驱体的费氏粒度变小. 但加入盐酸的量大到一定程度时前驱体费氏粒度变化不明显, 这是因为盐酸的量大到一定程度时, 游离 In³⁺ 的百分比降低变化不明显, 从而影响前驱体粒径的作用变小, 使得前驱体费氏粒度变化不明显.

随着溶液中加入盐酸量的增大, 溶液的 pH 值下降, 所以加入的 NH₄HCO₃ 溶液的量也会增加, 从而导致溶液的体积变大. 也就是说, 随着加入盐酸量的增大, 游离铟离子的浓度会降低, 从而对 ITO 粒径的减小也有一定的影响. 在实验中, 所用氢氧化铟的质量为 1.0g, 约 0.006mol, 反应初始溶液中铟离子总浓度为 0.5mol/L, 所以溶液总体积为 12mL. 因此, T_{Cl}/T_{In}

每增大1, 溶液中HCl的量也就增加0.006mol, 那么也就需要多加0.006mol的 NH_4HCO_3 来中和, 即需要多加约2mL 20%的 NH_4HCO_3 溶液, 从而溶液的总体积也就增加约2mL. 从图5中的曲线可以看出, $T_{\text{Cl}}/T_{\text{In}}$ 从3到4, Φ_0 的变化远比溶液总体积由12~14mL带来的变化要大, 且当 $T_{\text{Cl}}/T_{\text{In}}$ 再增加时, 这两者的变化都是变小的, 所以可以认为络离子带来的影响起主导作用.

3.3 前驱体的XRD分析

图6为不同 $T_{\text{Cl}}/T_{\text{In}}$ 所得前驱体的XRD图谱. 从图中可以看出, 前驱体中有两种物相: $\text{In}(\text{OH})_3$ 和 InOOH . 图6中并没有发现 Sn^{4+} 水解产物的衍射峰, 这是因为在 $\text{In}^{3+}-\text{Cl}^-$ 和 $\text{Sn}^{4+}-\text{Cl}^-$ 的两种单核络合物体系中, In^{3+} 对 Sn^{4+} 的水解产物的晶粒长大有一定的抑制作用, 所得产物晶粒非常小, 所以在XRD图中观察不到其衍射峰. 从图中可以看出 $T_{\text{Cl}}/T_{\text{In}}=3$ 比 $T_{\text{Cl}}/T_{\text{In}}=5$ 的前驱体衍射峰要尖锐, 宽化程度小, 强度要大, 这说明前者的晶粒尺寸要大. 利用Scherrer^[10]公式计算得: $T_{\text{Cl}}/T_{\text{In}}=3$ 时所得前驱体的一次晶粒平均尺寸为29.1nm, $T_{\text{Cl}}/T_{\text{In}}=5$ 时为17.2nm. 这一结果与激光粒度测试的结果相吻合.

从上述试验可知, 前驱体的粒径随 $T_{\text{Cl}}/T_{\text{In}}$ 变大而逐渐变小, 但 $T_{\text{Cl}}/T_{\text{In}}$ 增大时盐酸用量增加, 同时也增加了沉淀剂的用量, 这样便造成了原料的浪费, 延长了生产周期, 且 $T_{\text{Cl}}/T_{\text{In}}=5$ 以后粒径变化不明显, 我们认为 $T_{\text{Cl}}/T_{\text{In}}$ 的最佳配比为4~5.

一般来说, 粒径小的前驱体煅烧出的ITO粒径也小. 从(1)式也可以看出 Φ_0 随 $[\text{Cl}^-]$ 的增加是减小的, 所以当保持 $T_{\text{Cl}}/T_{\text{In}}$ 一定, 增加 T_{In} 时 Φ_0 应该是减小的, 也就是说可以增加 T_{In} 而不会使得ITO前驱体粒径增大. 根据此实验结果, 我们认为络离子的存在, 降低了反应初始溶液中游离 In^{3+} 和 Sn^{4+} 的浓度, 使得产物的一次粒径的可调控性增强而易于得到纳米级的ITO粉末; 同时可以通过增加初始溶液中 In^{3+} 的总浓度达到提高ITO产量的目的.

4 结论

采用络盐法制备铟锡氧化物(ITO)纳米粉末. 通过实验, 证实了反应初始溶液中络离子的存在, 并研究了络离子对ITO前驱体粒径的影响. 结果表明: 随着反应初始溶液中络离子浓度的变大, ITO前驱体粒径变小. 通过络离子浓度平衡常数计算出游离 In^{3+} 的比例随氯离子与铟离子的总浓度比($T_{\text{Cl}}/T_{\text{In}}$)的变化关系, 分析了络离子对ITO前驱体粒径的影响. 根据此实验结果, 提出了络离子对纳米ITO粒径的影响原理: 络离子的存在, 降低了反应初始溶液中游离 In^{3+} 和 Sn^{4+} 的浓度, 这不但有利于纳米级ITO粉末的生成, 而且可以通过增加初始溶液中 In^{3+} 的总浓度达到提高ITO产量的目的. 从而有望通过此法提高ITO纳米粉末的生产效率, 降低生产成本.

参考文献

- [1] 张维佳, 王天民, 糜 碧, 等. 稀有金属材料与工程, 2004, **33** (5): 449-453.
- [2] 朱归胜, 徐华蕊, 廖春图 (ZHU Gui-Sheng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (2): 479-483.
- [3] 陈世柱, 尹志民, 黄伯云, 等. 有色金属, 2000, **52** (2): 88-90.
- [4] Tang Sanchuan, Yao Jisheng, Chen Jian, *et al.* Journal of Materials Processing Technology, 2003, **137**: 82-85.

- [5] 吕志伟, 姚吉升, 陈志飞. 有色矿冶, 2003, **19** (5): 40–42.
- [6] Chen Shuguang, Li Chenhui, Xiong Weihao, *et al.* RARE METALS, 2005, **24** (2): 146–150.
- [7] 刘建玲, 赖琼琳, 陈宗璋, 等. 功能材料, 2005, **36** (4): 559–562.
- [8] 张祥麟, 康衡. 配位化学, 第一版. 长沙: 中南工业大学出版社, 1986. 42–66.
- [9] 周性尧, 任国建. 分析化学中的离子平衡, 第一版. 北京: 科学出版社, 1998. 37–54.
- [10] Tunstall D P, Patou S, Liu R S, *et al.* Material Research Bulletin, 1999, **34** (10/11): 1513–1520.

Influence of the Total Concentration Ratio of Chlorine Ion and Indium Ion on the Particle Sizes of Indium Tin Oxide Precursor (Hydroxide)

CHEN Lin^{1,2}, WU Bo-Lin^{1,2}

(1. Key Lab of Nonferrous Materials and New Processing Technology of Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Department of Materials and Chemical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The complex salt method, a method of preparing indium tin oxide (ITO) nanopowders was put forward. The complex salt crystals, $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ were synthesized, which proved the formation of complex ions in the reaction solution. The influence of complex ions on the particle sizes of ITO precursor was researched by increasing the total concentration ratio of chlorine and indium ions ($T_{\text{Cl}}/T_{\text{In}}$). The influence mechanism of complex ions on the particle sizes of ITO powders was first disclosed and put forward. The exist of complex ions decreased the concentration of dissociative In^{3+} and Sn^{4+} and increased the controllability of ITO particle sizes, which was favorable to the preparation of ITO nanopowders. ITO precursors were characterized by XRD and a laser particle size analyzer.

Key words indium tin oxide (ITO); complex salt method; mechanism; precursor