

一步溶剂热法制备立方状 ITO 纳米粉体

陈玉洁, 翟晓宇, 刘家祥

(北京化工大学 材料电化学过程与技术北京市重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 通过一步溶剂热法制备出导电性良好的立方状 ITO 纳米粉体。研究了不同溶剂、反应温度和反应时间对 ITO 粉体微观结构和电性能的影响。结果表明, 以乙二醇为溶剂, 在 250 °C 下反应 24 h, ITO 纳米粉体的电阻率最低为 0.2 Ω·cm, 平均粒径为 45.95 nm。随反应时间的延长, 通过溶解-再结晶机制, 棒状前驱体逐步向立方状 In₂O₃ 转化。在 In₂O₃ 晶体形成过程中, 乙二醇和四甲基铵根离子吸附在晶体表面, 使垂直于(200)晶面的生长速率降低, 诱导形成立方状颗粒。

关键词: 铟锡氧化物; 纳米粉体; 溶剂热法; 立方状; 电阻率

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)07-2358-06

铟锡氧化物(ITO)薄膜是一种透明导电氧化物(TCO)半导体材料^[1], 因其具备高可见光透射率^[2]和高导电性^[3]等优点, 而被广泛应用于非线性纳米光学器件^[4]、等离子体显示器^[5]和聚合物太阳能电池^[6]等领域。目前工业上普遍采用磁控溅射法制备 ITO 薄膜, 薄膜的质量取决于 ITO 靶材的性能^[7]。而 ITO 粉体作为制备 ITO 靶材的原料, 粉体的形貌和粒径对 ITO 靶材的性能有很大影响^[8,9]。目前, 制备 ITO 纳米粉体的方法有化学共沉淀法^[10]、溶胶-凝胶法^[11]、水热法^[12]和溶剂热法^[13]等。然而共沉淀法、溶胶-凝胶法和水热法都需要在高温煅烧后才能得到 ITO 粉体, 通常煅烧温度要达到 500 °C。而利用溶剂热法可实现一步制备 ITO 纳米粉体的目的。由于不规则颗粒间为点接触, 且颗粒间空隙较大, 导致堆积密度下降, 电阻率升高。当 ITO 纳米粉体的形貌为立方状时, 颗粒间为面面接触, 使堆积密度升高, 也利于粒子间电子传递, 从而降低电阻率。为保证材料具备高可见光透过率和较低的靶材烧结温度, 颗粒粒径应小于 50 nm^[14]。Kanie 等^[15,16]制备出形貌和尺寸同时可控的立方状 ITO 纳米粉体, 粒径范围为 15.1 ~ 43.5 nm。当四甲基氢氧化铵作碱源时, 未经热处理的 ITO 粉体电阻率为 1.930 Ω·cm, 热处理后粉体电阻率降至 0.084 Ω·cm。当氢氧化钠作沉淀剂时, 热处理后的粉体电阻率为 0.1 Ω·cm, 与未经热处理的粉体相比, 电阻率降低了 1 个数量级。但热处理会造成 ITO 纳米颗粒间团聚, 使生产工艺复杂化, 生产成本增加。

本研究采用一步溶剂热法, 不经后续热处理, 可制备出与采用热处理工艺制得的粉体导电性相近的立方状 ITO 纳米粉体, 研究了不同溶剂、反应温度和反应时间对 ITO 粉体物相组成和微观结构的影响, 阐述了立方状 ITO 纳米颗粒的相转变过程和生长机理。

1 实 验

按 $m(\text{In}_2\text{O}_3):m(\text{SnO}_2)=9:1$ 的比例称取 0.50 mol/L In(NO₃)₃ 和 0.05 mol/L SnCl₄·5H₂O, 溶于乙二醇中, 70 °C 搅拌加热, 直至铟锡盐完全溶解, 然后在 0 °C 下恒温水浴, 添加 2.0 mol/L 四甲基氯化铵(TMAC), 搅拌均匀后加入 2.0 mol/L NaOH, 继续搅拌 15 min, 将其移至 100 mL 四氟乙烯内衬中, 填充度为 40%。将反应釜放入恒温干燥箱中(190、220、250 °C)反应不同时间(0.5、1.75、3、24、96 h)。离心洗涤后在 75 °C 下干燥 12 h, 得到蓝色 ITO 纳米粉体。

采用 D8Advance 型 X 射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker 公司)对粉体进行物相分析。采用 HT 7700 透射电镜(TEM, 日立高新技术公司)观察粉体形貌。采用 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪(IR, 美国尼高力仪器公司)和 J-3010 型高分辨透射电镜(HRTEM, 日本 JEOL 公司)对粉体的微观结构进行分析。采用 Kubo-X1000 比表面及孔径分析仪(BET, 北京彼奥德电子科技有限公司)计算样品的比表面积。将 ITO 粉体压成直径为 15 mm 的薄圆片, 采用 SX1934 型四探针电阻仪(苏州市百神科技有限公司)测量薄圆片的电阻率。

收稿日期: 2018-07-10

基金项目: 北京市自然科学基金 (2142025)

作者简介: 陈玉洁, 女, 1993 年生, 硕士生, 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029, 电话: 010-64446432, E-mail: chen_yujie@163.com

2 结果与讨论

2.1 ITO 粉体的相组成和形貌可控合成

图 1 为不添加 TMAC 时在不同溶剂中制得样品的 XRD 图谱。由图 1 可知, 当溶剂为甲醇(MeOH)和乙醇(EtOH)时, 产物均为 InOOH 相(PDF No.71-2283)。当溶剂为乙二醇(EG)和丙三醇(GL)时, 产物全部为立方结构的 In_2O_3 相(PDF No.06-0416), 且未发现 SnO_2 的衍射峰及其他衍射峰, 说明溶剂热合成得到了纯相的立方结构的 ITO 粉体。醇溶液中不存在大量游离的羟基, 但醇羟基中氧原子电负性较强, 因此醇类可以与生长基元表面的自由基相连, 且生长基元表面连接的羟基数目越多基元的稳定性能越高^[17]。当 MeOH 和 EtOH 作溶剂时, 生长基元表面的自由端大部分悬挂上 MeOH 或 EtOH 分子, 当生长基元之间剧烈碰撞, 羟基化的生长基元之间连接, 而醇分子较大, 界面上将发生脱去反应。由于 MeOH 和 EtOH 分子所含的醇羟基数量较少, 生长基元或自由端羟基化的基元的界面脱水不完全, 最终生成含有羟基的氧化铟。当溶剂为 EG 和 GL 时, 醇羟基数量较多, 基元脱水更完全, 则生成 In_2O_3 晶体。

图 2 为不添加 TMAC 时在不同溶剂中制得样品的

TEM 照片。由图 2 可知, 以 MeOH 作溶剂时合成的粉体由少量棒状与不规则纳米粒子组成, 在 EtOH 中合成的粉体为不规则状颗粒, 在 EG 中合成的粉体主要为立方状晶体, 颗粒大致呈单分散状态, 而在 GL 中合成的粉体则由立方状颗粒和不规则状颗粒组成。不同形貌晶体的形成是生长基元通过不同的连接形式(顶角、棱或面)在各界面上以一定的生长速率叠合的

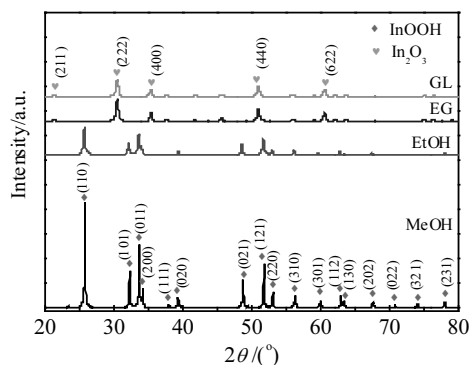


图 1 不同溶剂中不添加 TMAC 制得样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of particles obtained in different solvents without addition of TMAC

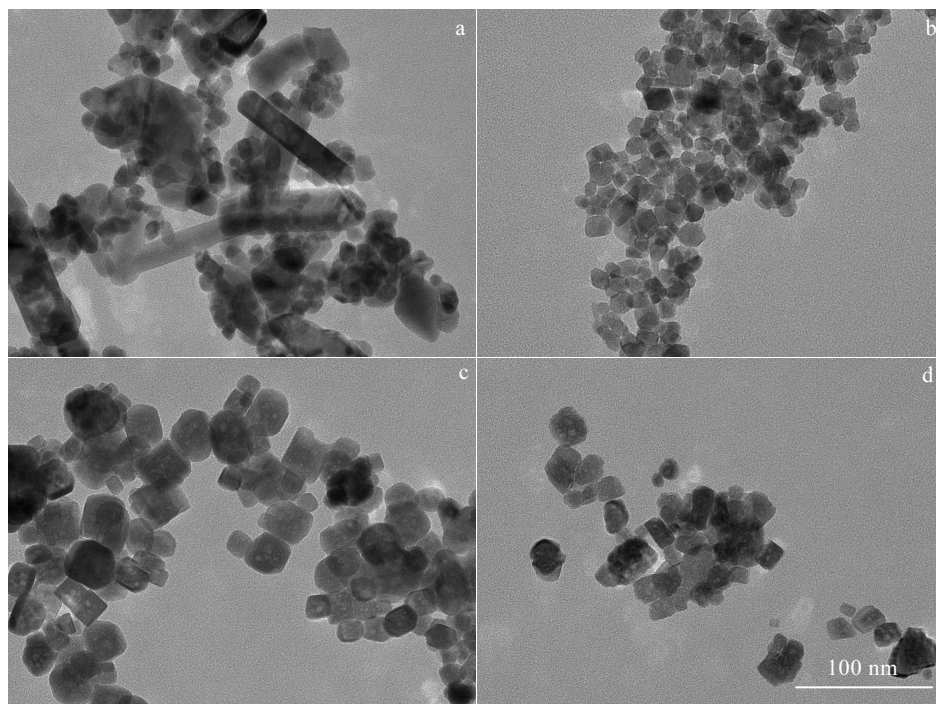


图 2 不同溶剂中不添加 TMAC 制得样品的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of particles obtained in different solvents without addition of TMAC: (a) MeOH, (b) EtOH, (c) EG, and (d) GL

结果。在 EG 和 GL 反应体系中, 自由端羟基化的生长基元为八面体结构, 当八面体生长基元以顶角相连时稳定性最高, 形成架状结构, 使脱水后进一步生长的晶体为立方状^[17]。

选取 EG 为溶剂, TMAC 作为分散剂, 在不同温度下反应 24 h, 得到不同形貌的纳米颗粒。图 3 为不同反应温度下样品的 TEM 照片和 XRD 图谱。由图 3 可知, 当反应温度为 190 °C 时, 样品为结晶性较差的棒状 InOOH, 颗粒直径为 10 nm, 长度为 20 ~ 100 nm, 大小颗粒聚集形成团聚体。在 220 °C 下得到的粉体为 InOOH 和 In₂O₃ 的混合物, 粉体主要由棒状和类球状颗粒组成, 部分小颗粒聚集在一起, 初步长成立方状。反应温度升高, 热动力随之提高, 但不足以使前驱体全部脱水。因此, 部分前驱体发生相转变形成 In₂O₃ 晶体, 棒状颗粒逐渐溶解再结晶, 形成粒径约为 10 nm 的小颗粒, 小颗粒聚集初步形成立方块。温度升高至 250 °C 时得到的产物为立方相 In₂O₃, 形貌为立方状颗粒, 平均粒径为 45.95 nm, 分散性良好。温度较高时热动力充足, 使前驱体完全脱水转化为单一 In₂O₃ 相。对 250 °C 时制得的粉体进行 SEM 能谱(EDS)分析可知, 粉体中只有 Sn、In 和 O 元素的存在, 同时结合图 3d 在 250 °C 时的 XRD 谱图中没有检测到 SnO₂、Sn 和 In 的峰, 而只存在 In₂O₃ 的峰, 证明 Sn⁴⁺ 已经掺入到 In₂O₃ 的晶格中。

2.2 ITO 粉体的生长机理

不同反应时间下所得产物的物相组成、形貌和比表面积分别如图 4 和图 5 所示。由图可知, 在 250 °C 下反应 0.5 h 所得粉体由 InOOH 和 In(OH)₃ 2 种物相组

成, 比表面积最大为 95.95 m²/g, 形貌为长棒状和类球状颗粒的团聚体。反应时间为 1.75 h 时, 产物为 InOOH 和 In₂O₃ 的混合物, 形貌由短棒状、类球状和少量立方状颗粒组成。溶剂热反应 3 h 后产物为单一立方相 In₂O₃, 形貌主要为立方状颗粒, 平均粒径为 20.38 nm。延长反应时间, 产物仍保持为立方相 In₂O₃ 不变, XRD 衍射峰峰形更尖锐, 粉体的结晶性提高。当反应时间为 24 h 时, 颗粒形貌为圆角立方体, 平均粒径为 45.95 nm, 比表面积最小为 22.82 m²/g。反应时间升至 96 h 时形貌变为标准立方体, 颗粒平均尺寸为 34.14 nm。

在溶剂热法制备 ITO 粉体的反应过程中, 首先形成 In(OH)₃ 水解沉淀物, 在高温下羟基化的生长基元剧烈碰撞发生脱水反应, 物相开始由 In(OH)₃ 向 InOOH 转变, 随反应时间的延长, 生长基元表面完全脱水, 逐步生成立方 In₂O₃ 结构。In₂O₃ 形成的具体反应方程式如下^[18]。



如图 6 所示, 棒状前驱体由于比表面积大, 表面自由能高, 通过溶解-再结晶机制逐步向比表面积小、晶面显露和结晶度高的立方体颗粒转化。在 250 °C 下溶剂热处理 0.5 h 后, 棒状前驱体逐渐溶解再结晶形成类球状颗粒, 反应 1.75 h 后, 部分颗粒转化为立方相 In₂O₃, 并以相接近的叠合速率向晶体各个面族聚集, 形成规则的立方体形貌。随反应时间延长, 这一相转变过程持续发生。反应 3 h 后, 相转变结束, 如图 4

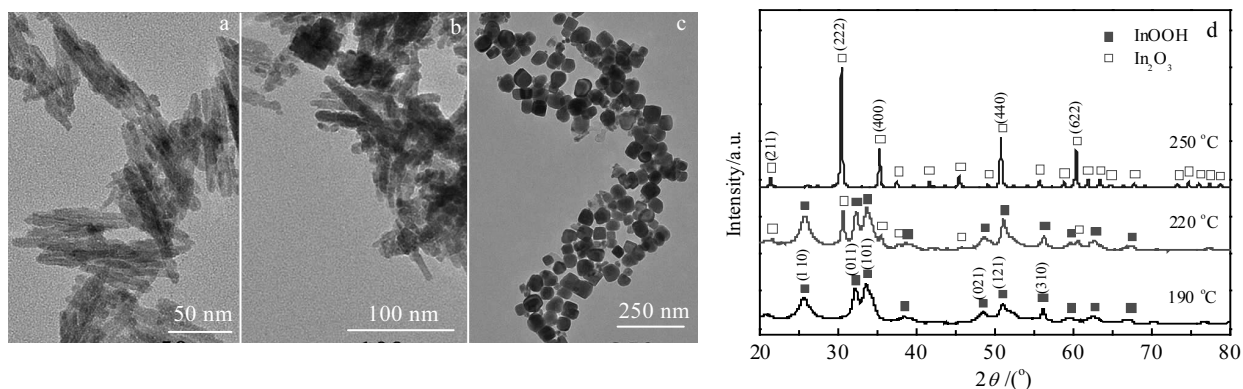


图 3 不同反应温度下添加了 TMAC 的样品的 TEM 照片和 XRD 图谱

Fig.3 TEM images (a~c) and XRD patterns (d) of particles obtained in EG with addition of TMAC at different temperatures: (a) 190 °C, (b) 220 °C, and (c) 250 °C

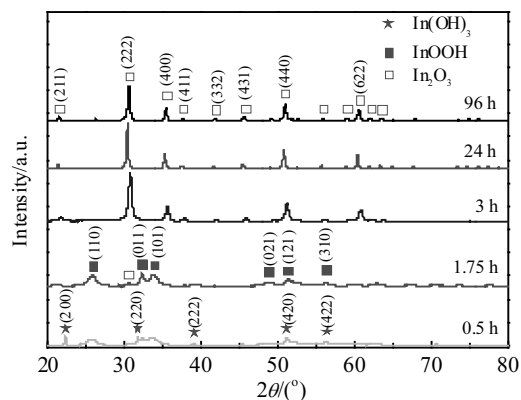


图 4 不同反应时间下添加了 TMAC 的样品的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of particles synthesized with addition of TMAC by aging for different time

所示, 图中仅见立方相 In_2O_3 的衍射峰。进一步延长反应时间, 棒状颗粒基本消失, 粉体的结晶性提高, 立方形貌更加规整^[19]。

图 7 为在 250°C 下反应 1.75 h 的样品清洗前的红外谱图。由图 7 可以看出, 离心后未清洗的粉体在 3426.56 cm^{-1} 处出现 O-H 振动吸收峰, 此振动峰是由前驱体中所含的羟基和醇羟基引起的^[20], 1238 cm^{-1} 处吸收峰为 C-O 伸缩振动峰, 说明 EG 吸附在粉体表面。 3019.14 、 2961.02 和 1384.48 cm^{-1} 处分别代表 $-\text{CH}_3$ 的 C-H 的伸缩和弯曲振动峰^[21], 1487.79 cm^{-1} 处出现 C-N 的振动峰^[22], 955.99 和 948.80 cm^{-1} 处为 TMAC 特征峰, 说明 TMA^+ 已经吸附在颗粒表面。由于反应体系中的 pH 为 9, 在碱性条件下, 生长基元带负电。因此, TMA^+ 可最大限度地吸附在生长基元表面。 436.27 cm^{-1} 处为 In-O 的特征吸收峰^[23]。

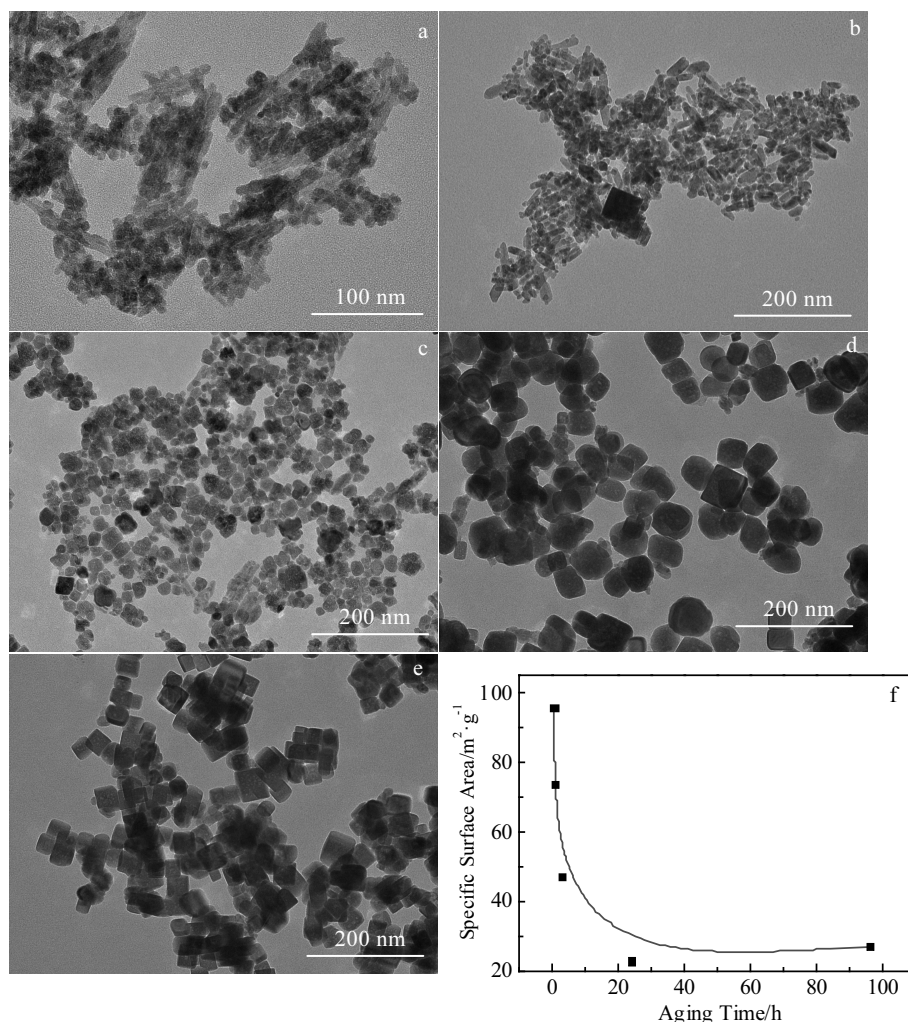


图 5 不同反应时间下添加了 TMAC 的样品的 TEM 照片及比表面积曲线

Fig.5 TEM images (a~e) and specific surface area (f) of the precipitates formed with addition of TMAC by aging for different time:

(a) 0.5 h, (b) 1.75 h, (c) 3 h, (d) 24 h, and (e) 96 h

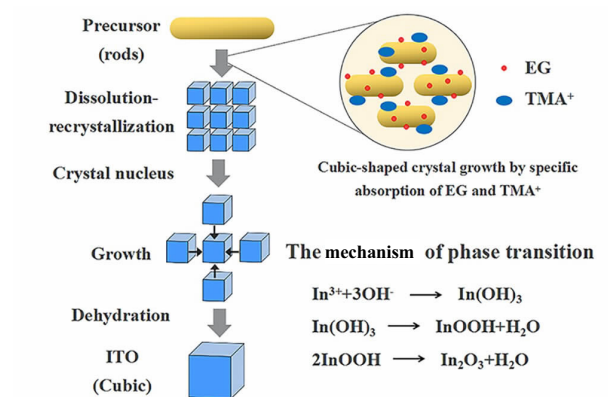


图 6 溶剂热过程中产物形貌和结构演化示意图

Fig.6 Evolution schematic diagram of product morphology and structure in solvothermal process

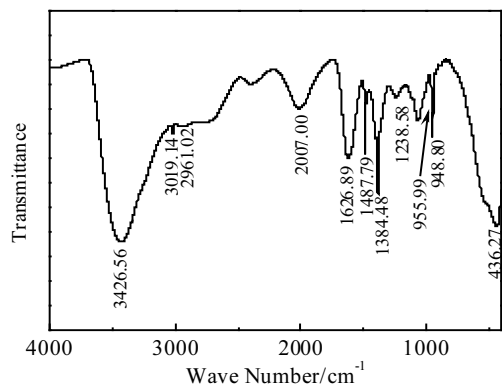


图 7 反应 1.75 h 样品清洗前的红外谱图

Fig.7 FT-IR spectrum of precipitates synthesized by aging for 1.75 h before washing

图 8 为立方状 ITO 纳米粉体的 HRTEM 照片和 FT 图。由图 8 可知, 粉体为单晶结构, 从 HRTEM 照片中明显看到原子晶面排列, 测量得出晶面间距为 0.51 nm, 与立方结构 ITO 的(200)晶面的晶面间距相一致。结合红外光谱分析结果可知, 由于 EG 和 TMA⁺ 吸附在颗粒表面, 垂直于(200)晶面的方向的生长受到抑制, 从而诱导立方状形貌的形成。

当反应时间为 3、24 和 96 h 时, ITO 纳米颗粒的电阻率分别为 4.5、0.2、和 0.9 Ω·cm。随反应时间的延长, 电阻率先下降后上升, 当反应时间达 24 h 时粉体的电阻率最低。这是由于电阻率随粉体颗粒粒径的增加而减小, 粉体粒径增加, 比表面积下降, 粉体颗粒间的接触增强, 有利于粒子之间电子传递。当反应时间为 24 h 时, 颗粒粒径最大, 电阻率最低, 为 0.2 Ω·cm。

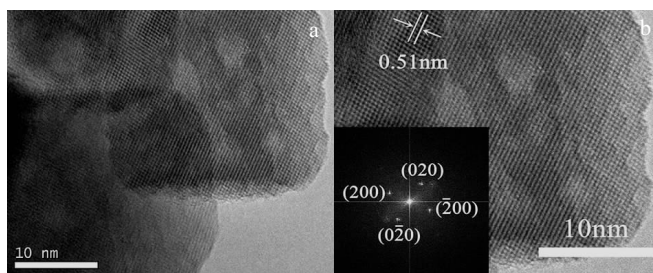


图 8 反应 96 h 的 ITO 纳米粉体的高倍 TEM 照片及放大图和傅里叶变换图

Fig.8 HRTEM image of ITO nanoparticles synthesized by aging for 96 h (a); magnified and FT images (inset) of Fig.8a (b)

3 结 论

1) 通过溶剂热法可一步制备出分散性好、结晶度高和导电性良好的立方状 ITO 纳米粉体。通过改变溶剂、反应温度和反应时间来控制粉体的物相组成、尺寸和形貌。以 EG 为溶剂, 250 °C 下反应 24 h 时, 所得粉体的电阻率最低为 0.2 Ω·cm, 颗粒平均粒径为 45.95 nm。

2) 随着反应时间的延长, 棒状前驱体逐渐脱水, 通过溶解-再结晶机制逐步向立方体形貌的 In₂O₃ 转化。反应 3 h 时, 相转变过程结束, 随反应时间延长, 粉体结晶度更高, 颗粒形貌更规整。

3) 在 In₂O₃ 晶体形成过程中, EG 和 TMA⁺ 吸附在晶体表面, 使垂直于(200)晶面的生长速率降低, 最终诱导形成立方状粉体。

参考文献 References

- [1] Beji N, Souli M, Ajili M *et al.* *Superlattices and Microstructures*[J], 2015, 81: 114
- [2] Sanyoto B, Kim S, Park W T *et al.* *Organic Electronics*[J], 2016, 37: 352
- [3] Babu S H, Kaleemulla S, Rao N M *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2016, 45(11): 5703
- [4] Alam M Z, De Leon I, Boyd R W. *Science*[J], 2016, 352(6287): 795
- [5] Chaoumead A, Joo B H, Kwak D J *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 275: 227
- [6] Lee H M, Kim S S, Kim H K. *Applied Surface Science*[J], 2016, 364: 340
- [7] Cheng Nian(程 念), Liu Jiexiang(刘家祥). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013,

- 42(4): 857
- [8] Wang Yue(王 玥), Liu Jiaxiang(刘家祥), Liu Chen(刘 宸). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(12): 2179
- [9] Peng Xiang(彭 祥), Chen Yujie(陈玉洁), Liu Jiaxiang(刘家祥). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2017, 33(10): 1769
- [10] Zhang Xueli(张雪利), Liu Jiaxiang(刘家祥). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(6): 1714
- [11] Bouzidi A, Omri K, El Mir L *et al. Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2015, 39: 536
- [12] Aziz M A, Zahir M H, Shaikh M N *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2017, 28(4): 3226
- [13] Shong B, Shin N, Lee Y H *et al. The Journal of Supercritical Fluids*[J], 2016, 113: 39
- [14] Muramatsu A, Kanie K, Sasaki T *et al. KONA Powder and Particle Journal*[J], 2016, 33: 340
- [15] Kanie K, Sasaki T, Nakaya M *et al. Chemistry Letters*[J], 2013, 42(7): 738
- [16] Sasaki T, Endo Y, Nakaya M *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2010, 20(37): 8153
- [17] Qin Liping(秦利平). *Thesis for the Master*(硕士论文)[D]. Changsha: Central South University, 2007
- [18] Delacy B G, Lacey S, Zhang D J *et al. Materials Letters*[J], 2014, 117: 108
- [19] Wu Cheng(吴 城), Liu Zhihong(刘志宏), Li Yuhu(李玉虎) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2013, 18(1): 83
- [20] Li Xiuhua, Xu Xiujuan, Yin Xin *et al. Particuology*[J], 2011, 9(5): 471
- [21] Lin Litian, Tang Li, Zhang Rui *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2015, 64: 139
- [22] Liu Tongge, Li Gang, Zhang Na *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2012, 201-202: 155
- [23] Xu Xiangxing, Wang Xun. *Inorganic Chemistry*[J], 2009, 48(8): 3890

One-Step Solvothermal Synthesis of Cubic ITO Nanopowders

Chen Yujie, Zhai Xiaoyu, Liu Jiaxiang

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

Abstract: Low-resistivity ITO nanoparticles were prepared in one step by the solvothermal method. The microstructure and electrical properties of ITO nanoparticles can be adjusted by changing solvents, reaction temperature and reaction time. The results show that the lowest electrical resistivity and the average size of ITO nanoparticles are 0.2 $\Omega\cdot\text{cm}$ and 45.95 nm, respectively when the reaction temperature and time are 250 $^{\circ}\text{C}$ and 24 h, respectively with ethylene alcohol as solvent. As reaction time is prolonged, the rod-like indium hydroxides are transformed to cubic In_2O_3 nanoparticles gradually through the dissolution-recrystallization mechanism. During the formation of In_2O_3 nanocrystals, the growth rate perpendicular to (200) plane decreases, caused by the adsorption of glycol and tetramethyl ammonium ion on the surface of particles, which induces the formation of cubic-shaped ITO nanoparticles.

Key words: indium tin oxide; nanoparticles; solvothermal method; cubic shape; resistivity

Corresponding author: Liu Jiaxiang, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China, Tel: 0086-10-64446432, E-mail: ljxpost@263.net