



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101624173 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 16

(21) 申请号 200910041342. 7

C09K 3/18 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 07. 23

(56) 对比文件

(73) 专利权人 暨南大学

地址 510632 广东省广州市黄埔大道西 601 号

CN 101041459 A, 2007. 09. 26, 全文 .

CN 1978323 A, 2007. 06. 13, 全文 .

CN 1622283 A, 2005. 06. 01, 全文 .

KR 20030078424 A, 2003. 10. 08, 全文 .

(72) 发明人 孟建新 邓小玲

审查员 杨艳

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有限公司 44245

代理人 裘晖 陈燕娴

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006. 01)

C01G 19/00 (2006. 01)

B82B 1/00 (2006. 01)

G02F 1/1333 (2006. 01)

G02F 1/1343 (2006. 01)

H01L 31/18 (2006. 01)

H01L 31/0224 (2006. 01)

F24J 2/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

氧化铟锡单分散纳米粉体的低温溶剂热制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种氧化铟锡单分散纳米粉体的低温溶剂热制备方法。该方法包括以下步骤：将铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液放入反应釜中进行低温溶剂热反应，反应完成后将所得沉淀离心分离，洗涤，干燥，得到氧化铟或氧化铟锡单分散纳米粉体；所述低温溶剂热反应是在 180～300℃ 温度条件下反应 0.5～20h。本发明利用简单的低温溶剂热合成法，一步反应即可，工序简单、易于操作；反应所需的温度低，不需煅烧，设备简单、成本低、操作安全、污染小；制备的氧化铟、ITO 粉体平均粒径可小于 100nm，粒径分布范围窄，分散性很好。

1. 一种氧化铟锡单分散纳米粉体的低温溶剂热制备方法,其特征在于包括以下操作步骤:将铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液放入反应釜中进行低温溶剂热反应;反应结束后离心,洗涤,干燥,得到氧化铟锡单分散纳米粉体;所述低温溶剂热反应是在 $180 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 温度条件下反应 $0.5 \sim 20\text{h}$;所述氧化铟锡单分散纳米粉体含有质量百分比浓度为 $0 \sim 20\%$ 的氧化锡。

2. 根据权利要求1所述一种氧化铟锡单分散纳米粉体的低温溶剂热制备方法,其特征在于:所述铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液是将铟锡氧化物前驱体以质量体积比 $\leq 0.1\text{g/ml}$ 的浓度分散在乙二醇中;所述铟锡氧化物前驱体是将金属铟和金属锡混合物,或可溶性铟盐和可溶性锡盐混合物采用化学沉淀法、水热法或微乳法制备得到。

3. 根据权利要求1所述一种氧化铟锡单分散纳米粉体的低温溶剂热制备方法,其特征在于:所述铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液是按以下步骤制备得到:

(1) 将金属铟和金属锡混合物,或可溶性铟盐和可溶性锡盐混合物溶解于无机酸中,得到铟和锡金属离子浓度为 $0.14 \sim 1.4\text{mol/L}$ 的混合溶液;

(2) 将步骤(1)所得混合溶液加入乙二醇中,混合均匀;

(3) 调节 pH 值至 $6.0 \sim 11.0$,得到铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液。

4. 根据权利要求3所述一种氧化铟锡单分散纳米粉体的低温溶剂热制备方法,其特征在于:步骤(1)所述无机酸是盐酸、硝酸和硫酸中的一种或多种。

5. 根据权利要求3所述一种氧化铟锡单分散纳米粉体的低温溶剂热制备方法,其特征在于:步骤(2)所述混合溶液和乙二醇的体积比为 $0.1 : 10 \sim 2 : 10$ 。

6. 根据权利要求3所述一种氧化铟锡单分散纳米粉体的低温溶剂热制备方法,其特征在于:步骤(3)所述调节 pH 值是用氢氧化钠、氢氧化钾、尿素或氨水进行调节。

7. 根据权利要求1所述一种氧化铟锡单分散纳米粉体的低温溶剂热制备方法,其特征在于:所述干燥为烘干或真空干燥,干燥的温度是 $40 \sim 200^{\circ}\text{C}$,干燥的时间为 $1 \sim 48\text{h}$ 。

8. 一种根据权利要求1~7任一项所述方法制备的氧化铟锡单分散纳米粉体,其特征在于:所述氧化铟或氧化铟锡单分散纳米粉体的粒径为 $10 \sim 200\text{nm}$ 。

9. 根据权利要求8所述的氧化铟锡单分散纳米粉体应用于制备液晶显示材料、隔热玻璃、太阳能电池、太阳能收集器或车辆窗口去雾防霜剂。

氧化铟锡单分散纳米粉体的低温溶剂热制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于半导体材料技术领域,特别涉及一种氧化铟锡(ITO)单分散纳米粉体的低温溶剂热制备方法。

背景技术

[0002] 伴随着液晶显示的发展,用于透明电极的铟锡氧化物(ITO)需要量急剧增加。目前,世界上的发达国家如日本、美国、法国等,将90%的铟用于制备ITO的材料。它们普遍采用铟锡氧化物制成靶材,然后用直流磁控溅射法将靶材制成ITO薄膜。这种薄膜对可见光透明,能强烈反射红外光,有低的膜电阻,因而在液晶显示、隔热玻璃、太阳能电池和收集器、车辆窗口去雾防霜等方面获得日益广泛的应用。对于制备靶材所用的ITO粉末,要求十分严格,不仅要纯度高,而且粒度细、分散性能好。下一代利用打印技术生产过程中对ITO粉末得粒度和分散性具有更高的要求。近年来有关氧化铟锡纳米粉体制备的方法有很多,如水热法、微乳法、喷雾燃烧法及化学沉淀法等,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、液相化学共沉淀法和均相共沉淀法。如公开文献报道的ITO纳米粉体的制备方法主要有:

[0003] 1、“晶型可控的氧化铟粉末的制备方法”,中国专利<申请号>200710044189,阐述了基于晶型可控的氧化铟粉末的制备如下:(1)将含有铟离子和一定量的过渡金属离子(Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Mn中的一种或几种)的醇溶液,和碱的醇溶液混合;(2)将得到悬浮液离心,得到的沉淀洗涤,干燥,在300-500℃温度下煅烧,即可得到可控晶型的氧化铟纳米粉体。所述的醇溶液为低极性醇,优先推荐甲醇或乙醇。铟盐醇溶液的质量百分浓度为0.5~10%,掺杂过渡金属离子的原子百分浓度为0.1~20%。

[0004] 2、“化学共沉淀法制备纳米ITO粉体及结构表征”,《功能材料》,2003,26(4)。文献中介绍了以 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用化学共沉淀法制备出纳米级ITO粉体。利用TEM、XRD、IR、粒度分布仪等实验手段对粉体的形貌、物相、粒度进行了表征,讨论了煅烧温度对粉体物相和粒度的影响。研究结果表明:当煅烧温度>300℃时,可以获得晶型为立方 In_2O_3 结构的球形纳米ITO粉体,粒径约30nm。

[0005] 3、日本高知大学Yanagisawa等人在文献(Journal of Materials Research, 2000, 15(6):1404-1408)提到了一种水热法制备ITO粉体的方法。该法采取氨水沉淀铟(锡)盐溶液,将生成的水热前驱体-氢氧化铟(锡)进行水热反应(300℃),最后经过过滤、真空干燥、煅烧得到ITO纳米粉体。该法制备过程中由于引入氨水为沉淀剂,其得到的水热反应温度(不低于300℃),同时为了使铟和锡完全沉淀,需要使用过量的氨水沉淀剂,从而导致在高温水热过程中会逸出氨气,以致于水热反应设备的耐压能力需要大大提高(理论压力就不低于20MPa),并且氨水的引入导致了水热设备高温防腐能力的下降。

[0006] 4、“ In_2O_3 、ITO单分散纳米粉体的水热制备方法”,中国专利<申请号>200310111223,阐述了基于氧化铟、ITO单分散纳米粉体的制备如下:将金属铟(锡)溶解于无机酸中,配成一定浓度的混合溶液后用阴离子交换树脂进行处理得到的胶体溶液,将

分离出树脂的胶体溶液置于入高压反应釜中,在水热温度 180 ~ 260℃下反应 4 ~ 24h 后,将产物用纯水洗涤、真空过滤,并经 100-105℃干燥 6 ~ 12h、500 ~ 1000℃煅烧 2 ~ 4h 后即可制得 In_2O_3 、ITO 单分散纳米粉体。研究表明:粉体粒径 $\leq 100\text{nm}$ 。

[0007] 从上述的文献或专利中我们可以了解到,现有各种制备 ITO 粉体的方法都有共同的缺点:不管是用化学共沉淀法,还是水热法,都需要两步反应,首先在低温制得前驱物铟锡氢氧化物沉淀,然后在 300-500℃煅烧得到 ITO 粉体。工艺流程复杂;由于需要煅烧,因此所需的温度都很高;高温煅烧也必然造成产品颗粒团聚严重,不利于下一步的应用。

发明内容

[0008] 针对上述现有技术存在的不足,本发明的首要目的在于提供一种氧化铟锡 (ITO) 单分散纳米粉体的低温溶剂热制备方法。

[0009] 本发明的另一目的在于提供一种上述方法制备的氧化铟锡单分散纳米粉体。

[0010] 本发明的目的是通过如下技术方案实现的:一种氧化铟锡单分散纳米粉体的低温溶剂热制备方法,其特征在于包括以下操作步骤:将铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液放入反应釜中进行低温溶剂热反应;反应结束后离心,洗涤,干燥,得到氧化铟或氧化铟锡单分散纳米粉体;所述低温溶剂热反应是在 180 ~ 300℃温度条件下反应 0.5 ~ 20h;所述氧化铟锡单分散纳米粉体含有质量百分比浓度为 0 ~ 20% 的氧化锡(当氧化锡的质量百分比浓度为 0 时,产物即为氧化铟)。

[0011] 所述铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液是将铟锡氧化物前驱体(铟锡氢氧化物)以质量体积比 $\leq 0.1\text{g/ml}$ 的浓度分散在乙二醇中;所述铟锡氧化物前驱体是将金属铟+金属锡或可溶性铟盐+可溶性锡盐采用化学沉淀法、水热法、微乳法制备得到。

[0012] 所述铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液是按以下步骤制备得到:

[0013] (1) 将金属铟+金属锡或可溶性铟盐+可溶性锡盐溶解于无机酸中,得到铟和锡金属离子浓度为 0.14 ~ 1.4mol/L 的混合溶液;

[0014] (2) 将步骤 (1) 所得混合溶液加入乙二醇中,混合均匀;

[0015] (3) 调节 pH 值至 6.0 ~ 11.0,得到铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液。

[0016] 步骤 (1) 所述无机酸是盐酸、硝酸和硫酸中的一种或多种。

[0017] 所述无机酸是步骤 (2) 所述混合溶液和乙二醇的体积比为 0.1 : 10 ~ 2 : 10。

[0018] 步骤 (3) 所述调节 pH 值是用氢氧化钠、氢氧化钾、尿素或氨水进行调节。

[0019] 所述干燥为烘干或真空干燥,干燥的温度是 40 ~ 200℃,干燥的时间为 1 ~ 48h。

[0020] 上述方法制备的氧化铟或氧化铟锡单分散纳米粉体的粒径为 10 ~ 200nm。

[0021] 上述的氧化铟或氧化铟锡单分散纳米粉体应用于制备液晶显示材料、隔热玻璃、太阳能电池、太阳能收集器或车辆窗口去雾防霜剂。

[0022] 本发明与现有技术相比,具有如下优点和有益效果:(1) 利用简单的低温溶剂热合成法,一步反应即可制备出氧化铟、ITO 纳米粉末,工序简单、易于操作;(2) 反应过程所需的温度低,可低至 180℃,且不需经过煅烧即可得到产品,具有设备简单、成本低、操作安全、污染小等优点;(3) 制备的氧化铟、ITO 粉体平均粒径可小于 100nm,粒径分布范围窄,分散性很好;(4) 制备工艺流程简单,适合于规模化工业生产。

具体实施方式

[0023] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0024] 实施例 1

[0025] (1) 把 38g $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 4.65g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 先用 100mL 盐酸溶解,得混合溶液;

[0026] (2) 将步骤 (1) 所得混合溶液加入 4L 乙二醇作溶剂,混合均匀;

[0027] (3) 在搅拌状态下,慢慢加入质量百分比浓度为 25% 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,将 pH 值调节至 7.0,搅拌均匀,得到铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液;

[0028] (4) 将步骤 (3) 所得铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液移到反应釜里,在 200℃ 条件下,反应 2h;反应结束后,将所得沉淀物进行离心、洗涤,60℃ 真空干燥 24h,即得氧化铟锡单分散纳米粉体产品,其中含有质量百分比浓度为 10% 的氧化锡。将制得的纳米 ITO 粉体在扫描电镜下观察平均粒径 < 100nm,采用纳米粒度分析仪测得的粒度范围为 10-200nm。

[0029] 实施例 2

[0030] (1) 把 49.5g $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,和 6.0g $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 先用 100mL 硝酸溶解,得混合溶液;

[0031] (2) 将步骤 (1) 所得混合溶液加入 10L 乙二醇作溶剂,混合均匀;

[0032] (3) 在搅拌状态下,慢慢滴入氢氧化钠将 pH 值调节至 7.0,搅拌均匀,得到铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液;

[0033] (4) 将步骤 (3) 所得铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液移到反应釜里,在 200℃ 条件下,反应 4h;反应结束后,将所得沉淀物进行离心、洗涤,40℃ 真空干燥 48h,即得氧化铟锡单分散纳米粉体产品,其中含有质量百分比浓度为 10% 的氧化锡。

[0034] 实施例 3

[0035] (1) 把 23.16g 金属铟和 5.51g 金属锡先用 100mL 硫酸溶解,得混合溶液;

[0036] (2) 将步骤 (1) 所得混合溶液加入 2L 乙二醇作溶剂,混合均匀;

[0037] (3) 在搅拌状态下,用氢氧化钾将 pH 值调节至 11.0,搅拌均匀,得到铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液;

[0038] (4) 将步骤 (3) 所得铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液移到反应釜里,在 180℃ 条件下,反应 20h;反应结束后,将所得沉淀物进行离心、洗涤,100℃ 真空干燥 48h,即得氧化铟锡单分散纳米粉体产品,其中含有质量百分比浓度为 20% 的氧化锡。

[0039] 实施例 4

[0040] (1) 把 25.3g 金属铟先用 100mL 硝酸溶解,得混合溶液;

[0041] (2) 将步骤 (1) 所得混合溶液加入 8L 乙二醇作溶剂,混合均匀;

[0042] (3) 在搅拌状态下,用固体尿素将 pH 值调节至 6.0,搅拌均匀,得到铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液;

[0043] (4) 将步骤 (3) 所得铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液移到反应釜里,在 240℃ 条件下,反应 5h;反应结束后,将所得沉淀物进行离心、洗涤,60℃ 真空干燥 48h,即得氧化铟产品。

[0044] 实施例 5

[0045] (1) 把 41g $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 1.4g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 采化学沉淀法制备铟锡氧化物的前驱体;

[0046] (2) 将步骤(1)所得铟锡氧化物前驱体以质量体积比为 0.1g/ml 的浓度分散在乙二醇中,得到铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液;

[0047] (3) 将步骤(2)所得铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液移到反应釜里,在 240℃条件下,反应 5h;反应结束后,将所得沉淀物进行离心、洗涤,100℃真空干燥 20h,即得氧化铟锡单分散纳米粉体产品,其中含有质量百分比浓度为 3%的氧化锡。

[0048] 实施例 6

[0049] (1) 把 40g $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 2.3g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 采用水热法制备铟锡氧化物前驱体;

[0050] (2) 将步骤(1)所得铟锡氧化物前驱体以质量体积比为 0.08g/ml 的浓度分散在乙二醇中,得到铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液;

[0051] (3) 将步骤(2)所得铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液移到反应釜里,在 300℃条件下,反应 0.5h;反应结束后,将所得沉淀物进行离心、洗涤,110℃真空干燥 24h,即得氧化铟锡单分散纳米粉体产品,其中含有质量百分比浓度为 5%的氧化锡。

[0052] 实施例 7

[0053] (1) 把 38.9g $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 3.7g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 采用微乳法制备铟锡氧化物前驱体;

[0054] (2) 将步骤(1)所得铟锡氧化物前驱体以质量体积比为 0.02g/ml 的浓度分散在乙二醇中,得到铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液;

[0055] (3) 将步骤(2)所得铟锡氢氧化物的乙二醇悬浮液移到反应釜里,在 240℃条件下,反应 5h;反应结束后,将所得沉淀物进行离心、洗涤,200℃真空干燥 4h,即得氧化铟锡单分散纳米粉体产品,其中含有质量百分比浓度为 8%的氧化锡。

[0056] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。