

# 纳米 $\text{In}_2\text{O}_3$ 的制备与结构表征

李 晶, 陈世柱

(中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

**摘 要:**介绍了以同纯精铟为原料,采用化学沉淀法在一定的实验条件下制备纳米级  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉体的实验过程,通过 XRD、TEM、BET 及化学分析等多种检测及分析手段对所制得的粉体的性能进行了初步表征,结果表明:采用化学沉淀法制备的  $\text{In}_2\text{O}_3$  为高纯单相类球形的黄色粉末,其平均粒径小于 30 nm。

**关键词:**纳米  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; 化学沉淀法; 结构表征

**中图分类号:** TB383

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-5548(2003)01-0033-03

## Preparation and Characterization of Nano-sized $\text{In}_2\text{O}_3$

LI Jing, CHEN Shi-zhu

(School of Materials Science and Engineering,  
Central South University, Changsha 410083)

**Abstract:** A liquid chemical precipitation process of preparing  $\text{In}_2\text{O}_3$  nano-scale powders in certain experimental conditions is displayed. In this process, pure indium (In) and  $\text{HNO}_3$  is used as starting materials and the gelatin as dispersant. The structural properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$  are characterized by many experimental methods, such as chemical analysis, XRD, TEM and BET. The analyzed results show that  $\text{In}_2\text{O}_3$  produced by chemical precipitation process is very pure and monophasic spherical-like nano-scale powders with good dispersity and its average size is less than 30 nm.

**Key words:** nanometer  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; chemical precipitation process; structural characterization

纳米级的  $\text{In}_2\text{O}_3$  是用来制备透明导电薄膜的 ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ ) 靶材的主要成分。事实上,  $\text{In}_2\text{O}_3$  本身就是透明导电膜的原料, 由于无需与  $\text{SnO}_2$  相混, 故大大地缩短了工艺流程, 而单一的  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜

的光电性能、耐磨性及耐蚀性等都与 ITO 膜相当<sup>[1]</sup>, 因而同样可在工业上得到广泛应用, 如防静电、防雾除雾、屏蔽电磁波、液晶屏幕、电子发光显示屏、计算器、电脑显示器、高清晰电视等许多领域。目前, 已经引起了材料界的极大兴趣。

目前制备纳米粉的方法很多, 有减压挥发氧化法、熔体雾化燃烧法、溶胶凝胶 (sol-gel) 法和喷雾热分解法等等<sup>[2]</sup>。由于液相法所制粉体粒度细且成分可控, 设备简单并易于放大, 因而成为目前纳米级粉体制备的主要手段之一。本文介绍了以高纯精铟原料, 以明胶为分散剂, 采用化学沉淀法在一定的实验条件下制备纳米级  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉体的实验过程。实验结果表明, 制得的  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉体纯度高, 粒度细 ( $< 30 \text{ nm}$ )。

### 1 实验过程

图 1 为纳米  $\text{In}_2\text{O}_3$  的制备工艺流程图, 具体实验过程如下: 称取一定量的金属铟, 加入 6 mol/L 的稀硝酸, 缓慢加热并搅拌, 直至金属铟完全溶解, 另加入等体积的 1% 明胶水溶液, 控制硝酸铟的浓度在 0.25 mol/L。缓慢加入 25% 的浓氨水, 控制搅拌

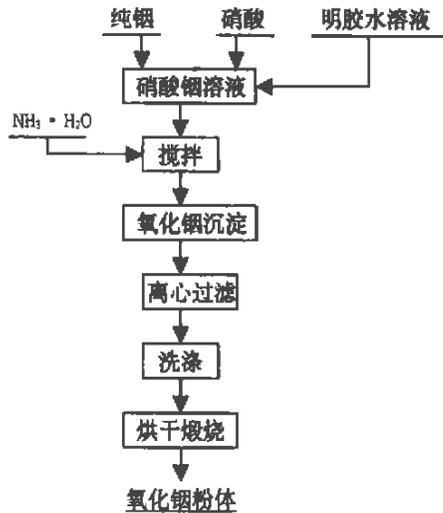


图 1 纳米  $\text{In}_2\text{O}_3$  的制备工艺流程图

收稿日期: 2002-07-15, 修回日期: 2002-12-06

第一作者简介: 李晶 (1975-) 男, 工程师, 现为硕士研究生。

速度,并保持反应温度在  $75 \sim 80^\circ\text{C}$ ,调节终点 pH 值为  $7.5 \sim 8.0$ ,将生成的白色  $\text{In}(\text{OH})_3$  胶状沉淀离心过滤,洗涤直至洗水用  $0.01 \text{ mol/L}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液检验无白色沉淀生成,再用无水乙醇洗涤两遍,然后将产物置进行红外烘烤 ( $60^\circ\text{C}$ ),再于炉内煅烧  $2 \text{ h}$  ( $700^\circ\text{C}$ ),得黄色粉体材料。

用 X 射线衍射仪、透射电镜、扫描电镜、比表面

测定仪和原子吸收光谱仪对粉体进行系列表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉体的 XRD 表征

采用 X 射线衍射仪对样品进行测试。其 XRD 图谱如图 2 所示,可确定该样品为纯相的  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米粉,其晶型为立方晶体。

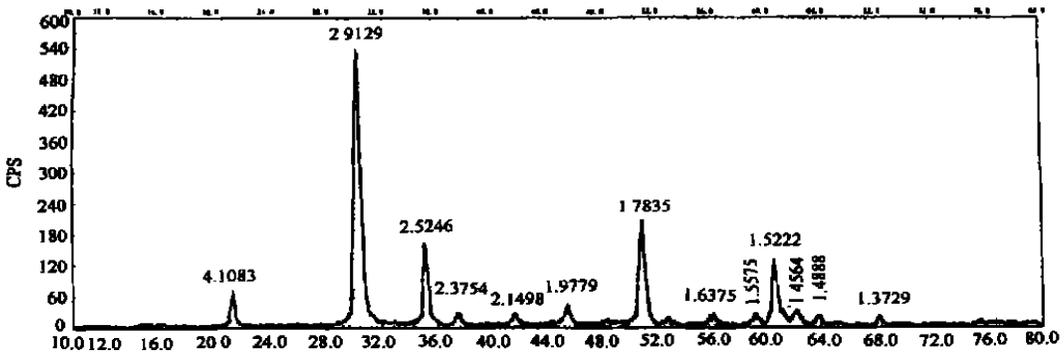


图 2 纳米  $\text{In}_2\text{O}_3$  的 XRD 图谱

### 2.2 粉体的 TEM 与 BET 表征

将所得  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉体制成样品用 TEM 观察形貌。如图 3 所示,从图中可以看出,所制粉体呈近似球形颗粒,分散性良好,粒径不大于  $30 \text{ nm}$ 。

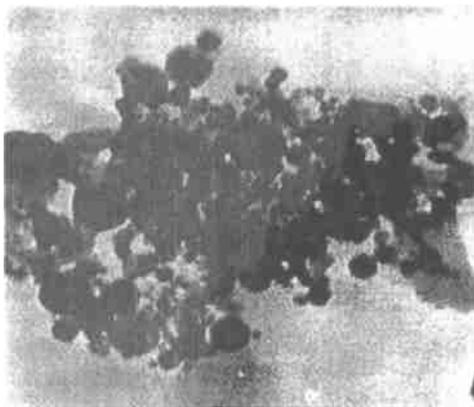


图 3 粉末的 TEM 照片 ( $\times 100\,000$ )

采用 BET 法测定了粉末的粒径。根据公式  $d = \Phi_{sv} / (\rho_p S_m)$ ,其中  $\Phi_{sv}$  为比表面积形状因子,球形粒子取 6;  $\rho_p$  为粉体的密度;  $S_m$  为比表面积,测得为  $72.7336 \text{ m}^2/\text{g}$ ,计算得平均粒径为  $12 \text{ nm}$ 。与用 TEM 法测得的粒径基本相符。

粉体的晶粒尺寸可根据其衍射图由 Scherrer<sup>[3]</sup> 公式进行计算:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

式中  $L$  —— 晶粒尺寸;

$K$  —— Scherrer 常数 (对于半高宽  $K = 0.89$ );

$\beta$  —— 衍射峰的物理宽化值;

$\theta$  —— 衍射角。

可以采用最强衍射峰 (对应 (222) 晶面,  $2\theta = 30.667^\circ$ ) 的半高宽,通过 X 衍射仪上所带的 INSTR-ST 程序对衍射峰形进行近似函数处理,分离出物理宽化值  $\beta$ ,并通过 Scherrer 公式对晶粒尺寸进行计算,计算所得晶粒的平均粒径为  $21.9 \text{ nm}$ 。

### 2.3 成分分析

采用原子光谱法对所制  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉体进行杂质分析,如表 1 所示。

表 1  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉体的杂质含量

| 杂质成分   | Bi      | Cu      | Pb      | Fe      | Sb    | As    | Al    | Si    | Mg    |
|--------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 质量分数/% | 0.000 1 | 0.000 3 | 0.000 5 | 0.001 5 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.001 |

从表 1 中可以看出,所制粉体杂质含量极小。

### 2.4 纳米 $\text{In}_2\text{O}_3$ 粉体的生成机理

$\text{In}_2\text{O}_3$  化学沉淀过程中,粉末颗粒的生成经历了成核、生长、聚结与团聚等过程。按照成晶核核生长理论<sup>[4]</sup>,成核速率为

$$J = A \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3R^3 T^3 \rho^2 (\ln s)^2}\right]$$

式中  $J$  —— 成核速率, 数目/( $\text{m}^3 \cdot \text{s}$ );  
 $A$  —— 频率因子, 数目/( $\text{m}^3 \cdot \text{s}$ )  
 $\sigma$  —— 液固界面张力,  $\text{erg}/\text{m}^2$ ;  
 $M$  —— 溶质分子质量;  
 $\rho$  —— 颗粒密度;  
 $s$  —— 溶液的过饱和度;  
 $T$  —— 温度, K。

而在化学沉淀过程中, 粉末的最终粒径是由晶核生成和长大速度决定的。当在单位时间内晶核生成速度远大于晶核生长速度时, 生成的粉末粒度越小。从上式可以看出过饱和度越大, 界面张力  $\sigma$  愈小, 晶核生成速度愈快, 因此在沉淀过程中控制离子浓度与反应温度, 以及加入分散剂降低粒子与溶液间的界面张力都会有利于细粉末的生成。

### 2.5 实验工艺对纳米 $\text{In}_2\text{O}_3$ 粉体生成的影响

(1) 反应条件的影响。根据晶核生长理论, 过饱和度越大, 反应温度越低, 粉末粒径越小, 但在纳米  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉体的制备过程中, 粉末粒径随反应温度和前液离子浓度变化不大, 而且反应温度过低时, 铟的沉淀不完全。

(2) 分散剂的影响。根据国内外很多文献资料, 在许多湿法制粉的过程中, 均采用不同分散剂来调节晶核的生长速度与生成速度以控制粉体的粒径。尽管在分散剂的选择原则和反应机理方面仍尚待进一步探讨, 但使用分散剂在化学制粉的过程中已成为一种重要的实验手段。如前文所述, 分散剂在沉

淀过程中会吸附在固体表面上而改变其润湿性能, 从而影响成核速率。同时由于分散剂在不同晶面上的选择性吸附, 改变了比表面能, 从而改变了不同晶面的相对生长速率, 因此也会使晶体的形貌发生改变。

(3) 沉淀的后处理。在湿化学法制粉过程中存在严重的团聚现象, 因此必须严格控制沉淀的后处理工序, 采用乙醇洗涤一定程度上可减少水蒸气在颗粒之间凝结从而形成化学键的趋势, 烘干时采用红外线灯缓慢烘烤也可缓解沉淀团聚与结块的现象。

## 3 结 论

以高纯精铟为原料, 以明胶为分散剂, 采用化学沉淀法在一定的实验条件下制备出了纳米级  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉体, 通过 XRD、TEM、BET 及化学分析等实验手段对其结构和成分进行的检测结果表明: 所制得的  $\text{In}_2\text{O}_3$  为高纯、单相的类球型粉末, 分散性良好。平均粒径不大于 30 nm。

### 参考文献:

- [1] 钟毅, 王达健, 刘佩荣, 等. 铟锡氧化物 (ITO) 靶材的应用和制备技术[J]. 昆明理工大学学报, 1997, 22(1): 66-70.
- [2] 安江任, 荒井康夫. 粉体および粉末冶金[J]. 资源と素材, 1995, 111: 43-44.
- [3] 李惠堂. X 射线衍射基础[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1992.
- [4] 陈宗淇. 胶体化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1984.

(上接第 32 页)

粒之间由于碰撞而滞留于床底部的料槽中。而通过分级床的粉料经检测  $d_{0.5} = 1.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ , 满足了工序的需要。

## 4 结 论

(1) 快速流化床处理无机粉体是有效的, 经过雾化分级后可满足某些工序要求。

(2) 实验结果表明, 风速和料量是影响雾化分级效果的两大因素。

(3) 本实验是模拟工艺装置所进行的, 因此对工业生产可提供重要参考。

### 参考文献:

- [1] 李青山, 邢凤兰, 于田涛. 聚乙烯微粉蜡研究[J]. 中国粉体技术, 2000, 6(5): 23-24.
- [2] 张立德. 超微粉体制备与应用技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2001.
- [3] 黎强, 邱宽嵘, 丁玉. 流态化原理及其应用[M]. 北京: 中国矿业出版社, 1994.