

MC对ITO水相浆料的稳定作用及其分散机理

朱协彬¹, 段学臣¹, 陈海清²

1. 中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083;
2. 湖南有色金属研究院, 湖南 长沙, 410015)

摘要: 选用分散剂甲基纤维素(Methyl cellulose, MC), 通过球磨分散法制备铟锡氧化物 (Indium tin oxide, ITO) 水相浆料; 研究MC用量、ITO粉体用量和球磨分散时间对ITO浆料稳定性的影响及MC的分散机理。研究结果表明: MC在球磨分散ITO浆料过程中起到很好的分散作用, 它的分散机制为静电位阻稳定作用; 当MC相对ITO粉体质量分数恒定时, 随着MC用量、ITO粉体用量和球磨分散时间的增加, ITO浆料稳定性增强。当MC用量相对ITO粉体质量分数为15.0%, 球磨分散时间为48 h时, ITO浆料稳定性最强, 浆料在120 d内浆料分散稳定性指标R均小于1.8%。

关键词: ITO; 球磨分散; 浆料; 稳定性; 作用机理

中图分类号: TQ63

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2007)04-0612-05

Effects of methyl cellulose on stability of ITO aqueous suspension and its dispersion mechanism

ZHU Xie-bin¹, DUAN Xue-chen¹, CHEN Hai-qing²

1. School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Hunan Research Institute of Nonferrous Metals, Changsha 410015, China)

Abstract: Indium tin oxide(ITO) aqueous suspension was prepared through ball milling dispersion using Methyl cellulose (MC) as dispersant. The effects of MC dosages, ITO content and ball milling dispersion time on stability of ITO aqueous suspension were investigated. And the functional mechanism of MC for dispersing ITO suspension was also discussed. The results show that MC is a good dispersant for preparation of stable ITO aqueous suspension through ball milling dispersion, and its mechanisms of stability and dispersion are electrostatic and steric hindrance. When the mass ratio of MC and ITO is a constant, the stability of ITO suspension enhances with the increase of MC dosages, ITO content and ball milling dispersion time. And ITO aqueous suspension possesses the best stability and $R < 1.8\%$ within 120 d when mass ratio of MC to ITO is 15.0% and ball milling dispersion time is 48 h.

Key words: ITO; ball milling dispersion; suspension; stability; functional mechanism

铟锡氧化物(ITO) 通过Sn(IV) 在 In_2O_3 立方^[1]或六方^[2]晶格中的N型掺杂形成半导体, 从而具有低电阻率, 高红外光反射率, 高可见光透过率等优良性能^[3], 因此, 具有广泛的用途。目前, 对超细ITO材料的研究主要集中在蒸发^[4]、溅射^[5]和喷雾^[6]等物理镀膜方法

和化学气相沉积^[7], 溶胶-凝胶法^[8-9]等化学涂膜方面。从ITO粉体经过制备ITO浆料制成ITO涂料, 然后涂膜, 也是研究的热点之一。美国的公司开发了具有红外反射性能的半导体纳米材料ITO粉体, 并将其分散在水中制成透明导电纳米浆料^[10]。日本将纳米ITO粉体制

收稿日期: 2007-05-15

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(01JJY20575)

作者简介: 朱协彬(1964-), 男, 安徽濉溪人, 博士, 从事纳米复合氧化物研究

通讯作者: 段学臣, 男, 博士; 电话: 0731-8830503; E-mail: zxbmtm@126.com, xc_d@163.net

成溶剂型红外阻隔涂料^[11] 或涂料后制备导电膜^[12]。ITO 有较好的隔热性能^[13], 因此, 可以用来制备透明 ITO 隔热涂料, 涂于建筑玻璃、汽车挡风玻璃等基材上制成薄膜, 起到防止紫外线照射和隔热作用。我国研究者将 ITO 水相浆料制成了透明隔热涂料^[14]。这种涂料的基本成分为 ITO 粉料、溶剂、分散剂、粘结剂、助剂, 其中分散剂是浆料的重要组元, 用量少, 通过静电或空间位阻作用机制对浆料起到稳定作用, 使粉料在浆料中处于悬浮状态。制备稳定 ITO 浆料对于制备隔热涂料至关重要, 而分散剂往往起到举足轻重的作用。W. J. Tseng 等^[15-16]研究了纳米 ITO 颗粒在水相中分散的流变性质和 pH 值对其水浆稳定性的影响。经过探索试验发现在制备 ITO 浆料中, 甲基纤维素(methyl cellulose, MC)是一种良好的分散剂, 但在目前的文献中尚未见有报道。在此, 本文作者在研究分散剂对 ITO 粉料在无水乙醇相中的分散作用^[17]的基础上, 着重研究分散剂 MC 对 ITO 粉料在水相中的分散作用, 探讨其分散机理, 考察了 MC 用量、ITO 粉体用量和球磨分散时间对 ITO 浆料稳定性能的影响。

1 实验

1.1 ITO 浆料的制备

ITO 粉末采用化学共沉淀法^[18]配制的 ITO 粉 0.5~2.0 g, 其中掺 Sn 摩尔比为 10%, 粉末粒径为 20~30 nm。实验过程如图 1 所示, 将分散剂 MC 粉末粒子与 ITO 粉料按质量比 $\gamma=m(\text{MC})/m(\text{ITO})=0.5\% \sim 25.0\%$, 通过干混合来充分分散后加水溶解, 则此时 MC 可以溶解, 而不凝聚, 然后加入 50 mL 封口 PVC 比色管中, 选用蒸馏水 30 mL 作溶剂, 氧化铅 60 g 作磨介, 在球磨罐中固定并密封, 球磨转速为 1 500 r/min。球磨分散 12~96 h 后, 取得浆料。

1.2 ITO 浆料稳定性测定

采用沉降法观察浆料稳定性。将制得的浆料均匀倒入 25 mL 玻璃透明比色管中, 并用盖子盖好, 沉降一定时间后记录沉降高度。以沉降高度与浆料总高度的比值 R 表征浆料的分散稳定性:

$$R = \frac{h}{h_0} \times 100\%。$$

式中: h 为沉降高度; h_0 为浆料总高度。

1.3 ITO 浆料微观形貌观察

用透射电镜(TEM)观察未加入分散剂和加入分散剂 MC 制备的 ITO 浆料的微观形貌以及 ITO 粉体分散情况。

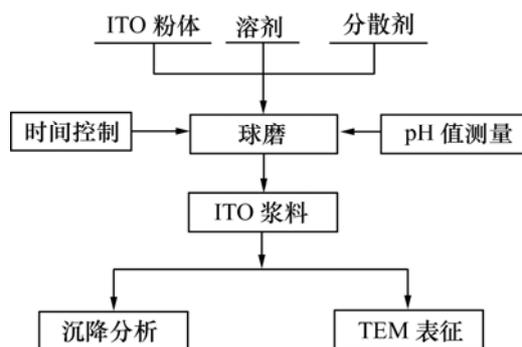


图1 球磨分散法 ITO 浆料制备工艺流程图

Fig.1 Flow chart of ITO suspension prepared by ball milling dispersion

2 结果与讨论

2.1 MC 分散剂的分散机理

MC 为白色或类白色纤维状或颗粒状粉末, 在无水乙醇、乙醚、丙酮中几乎不溶。在 80~90 °C 的热水中迅速分散、溶胀, 降温后迅速溶解, 水溶液在常温下和 pH 值为 2~12 内相当稳定, 并具有优良的润湿性和分散性, 分子组成与结构式如图 2 所示。其中: n 为聚合度; R 为—H 或—CH₂

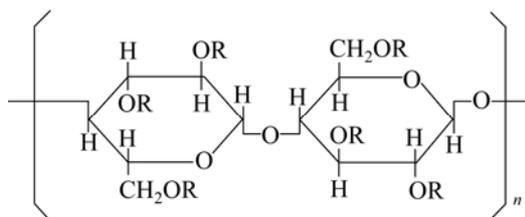


图2 MC 分子组成与结构式

Fig.2 Molecular compositional and structural formula of MC

MC 为高分子化合物粒子具有亲溶剂基团, 如图 1 中 R 为—H 时, 亲水基团为—OH, 与水分子结合, 在 MC 表面形成了一层水化膜, 使分散质粒子不易靠近, 增加了体系的稳定性。溶剂化后的粒子在溶液中成为一个运动单体, 降低了运动速度, 影响了溶液的粘度, 在 MC 水溶液中, MC 高分子和水有较强的亲和力, 两者之间没有界面存在, 属均相分散系, 可长期放置而不沉淀。为进一步探讨分散剂 MC 的分散机理, 对加入 MC 和 ITO 粉末前后溶液的 pH 值进行了测试, 结果如表 1 所示。

表1 MC对ITO浆料制备各阶段溶液pH值的影响

Table 1 Effects of MC on pH values of solution during preparation of ITO suspension

溶剂	溶剂和 ITO粉体	溶剂和分散剂	溶剂, ITO粉体和分散剂
4.68	4.18	5.75	5.11

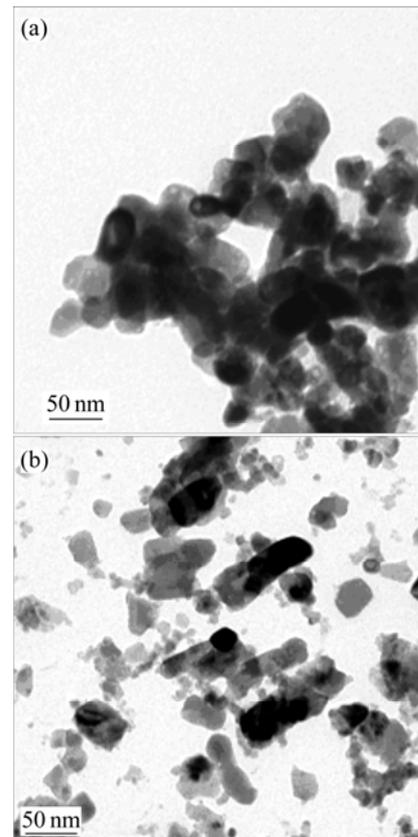
由表1可知,因蒸馏水是由加氯的自来水经一次蒸馏而得,因而表现为酸性,蒸馏水pH值为4.68,加入ITO粉体经分散后的pH值为4.18,而分散剂MC加入蒸馏水经分散后的pH值为5.75,当同时加入ITO粉体和分散剂MC经分散后的pH值为5.11。可见,ITO粉体加入此溶剂中后,pH值略有下降,说明ITO粉体呈弱酸性,分散于水中时,ITO粉体颗粒因静电效应而带正电。加入分散剂MC时,pH值升高,说明分散剂呈弱碱性,这因为MC具有亲水基团—OH,当其溶解在水中时,因静电效应而使其带负电,同时因其表面形成一层水化膜而增加了体系的稳定性。因而带正电的ITO粉体颗粒吸引带负电的分散剂大分子,这种带电的颗粒表面吸附了带相反电荷的分散剂大分子后,带电的分散剂分子层既通过本身所带电荷排斥周围颗粒,又因空间位阻效应防止布朗运动的颗粒靠近,产生复合稳定作用,从而可以保证颗粒处于悬浮状态而不发生团聚。

2.2 MC对ITO浆料稳定作用

图3所示为未加分散剂与加入分散剂MC时ITO浆料中的颗粒形貌。从图3(a)发现,未加分散剂时,ITO粉料团聚明显。从图3(b)发现,加入分散剂MC后ITO粉料颗粒表面因静电位阻作用,使颗粒得到有效分散,浆料稳定性得到增强。可见,分散剂MC对水相ITO浆料具有有效的分散作用,从而增加其稳定性能,这与上述对MC分散机理的分析是一致的。

2.3 MC用量对ITO浆料稳定性能的影响

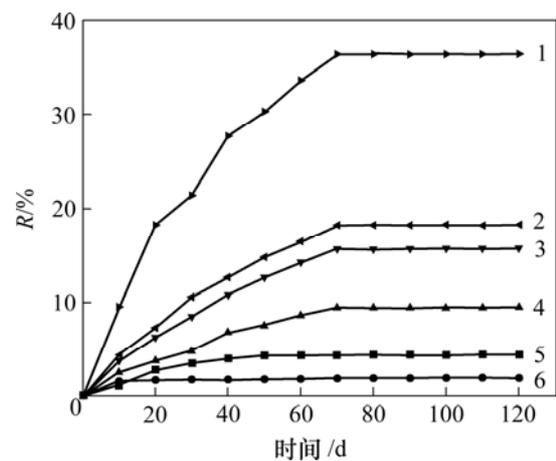
图4所示为球磨分散时间为48 h, ITO粉体用量和溶剂恒定时,ITO浆料在120 d内随分散剂MC不同用量而变化的沉降曲线。MC大分子的网状结构,因在溶剂中的行动困难,牵制了溶剂,使部分液体失去流动性,自由液体量减少,粘度升高。随着分散剂MC用量的增加($\gamma=0.5\% \sim 15.0\%$),这种作用增强,同时MC对ITO颗粒的静电位阻作用增强,从而使ITO浆料的稳定性增强。继续增加分散剂量($\gamma=25.0\%$),过量的分散剂分子形成的网络结构加大,使大部分液体失去流动性,自由液体量减少至极点,粘度很大,从而使浆料的流动性变差而发生聚沉,浆料稳定性变差。可见,随着分散剂MC量的增加,ITO浆料稳定性增强;但分



(a) 未加分散剂; (b) 加入MC分散剂

图3 ITO浆料颗粒形貌

Fig.3 TEM images of ITO suspension



w(MC)/%: 1—0.5; 2—1.5; 3—2.5; 4—5.0; 5—25.0; 6—15.0

图4 MC用量对ITO浆料稳定性的影响

Fig.4 Effects of MC dosages on stability of ITO suspension

散剂MC量的增加超过某一量时, ITO浆料稳定性稍弱,故分散剂MC用量有一个最佳值($\gamma=15.0\%$),此时,分散剂大分子在颗粒外围形成一壳层,使分散体系靠静电位阻作用达到稳定,120 d内R均在1.8%以内。

2.4 ITO 粉体用量对浆料稳定性的影响

图 5 所示为球磨分散时间为 48 h, γ 为 15.0% 时 ITO 浆料在 120 d 内随 ITO 粉体不同用量而变化的沉降曲线。由图 5 可见, 在溶剂和 γ 恒定时, 随着 ITO 粉体用量的增加, 浆料 RSH 含量减少, 也就是浆料稳定性随着增强。根据上述 MC 分散机理可知, 带正电的 ITO 粉体颗粒吸引带负电的分散剂大分子而产生 ITO 浆料的复合稳定作用, 随着 ITO 粉体用量的增加, 总体上正电吸引力增强, 因而使 ITO 浆料的复合稳定作用增强, 即浆料的 R 随着降低。从另一个角度考虑, γ 恒定时, 随着 ITO 粉体用量的增加, 意味着 MC 分散剂量随着增加, ITO 浆料稳定性随着增强(如图 4 所示)。对比图 4 和图 5 可见, 两者的分析结果是一致的。

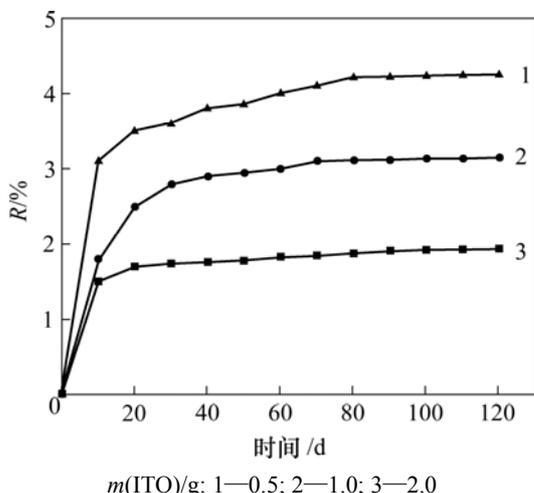


图5 ITO用量对ITO浆料稳定性的影响
Fig.5 Effects of ITO content on stability of ITO suspension

2.5 球磨分散时间对浆料稳定性的影响

图6所示为 $\gamma=15.0\%$ 的ITO浆料在不同球磨分散时间后 R 随沉降时间的变化曲线。在分散剂量一定且足量的条件下, 随着球磨分散时间的延长, 颗粒得以细化而数量增多, 活性增强, 产生的静电效应也增强, 而足量的分散剂依然能够包覆于活性的细颗粒表面, 一方面减弱了颗粒因自重而产生的沉降作用, 颗粒悬浮力增大, 浆料的流动性降低, 黏度增加; 另一方面, 因ITO颗粒对分散剂MC的吸附, 使分散剂强化了颗粒的静电效应, 使颗粒的静电位阻作用得以增强; 从而使得浆料稳定性增强。如继续增加球磨分散时间, 球磨分散性能发挥到了终点, 颗粒不再继续细化, 浆料基本上保持原来的稳定性。但球磨分散时间超过一定值时, 因为浆料温度的升高, ITO颗粒对分散剂MC的吸附有所减小, 从而弱化了颗粒的静电位阻作用, 使

得浆料稳定性略有下降。可见, 球磨分散时间存在着一个最佳值, 从图6可知, 最佳球磨分散时间为48 h。

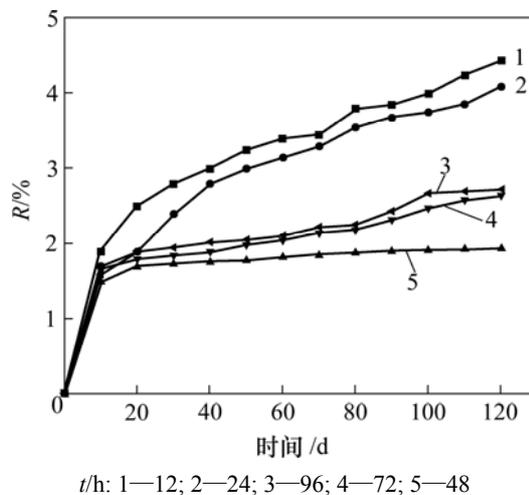


图6 球磨分散时间对ITO浆料稳定性的影响

Fig.6 Effects of ball milling dispersion time on stability of ITO suspension

3 结论

- a. 分散剂MC在球磨分散ITO浆料过程中起到很好的分散作用, 它的分散机制为静电位阻稳定作用。
- b. 当MC与ITO粉体质量比恒定时, 随着MC用量、ITO粉体用量和球磨分散时间的增加, ITO浆料稳定性增强。
- c. 当MC用量相对ITO粉体质量分数为15.0%, 球磨分散时间为48 h时, ITO浆料稳定性最强, 浆料在120 d内的 R 均小于1.8%。

参考文献:

[1] Tahar F B H, Ban T, Ohya Y, et al. Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties[J]. Journal of Applied Physics, 1998, 83(5): 2631-2645.

[2] Gu Y Y, Qin L P, Liu X Y. Preparation of ITO nano-powders by hydrothermal-calcining process[J]. Journal of Central South University of Technology, 2006, 13(4): 389-392.

[3] Alam M J, Cameron D C. Characterization of transparent conductive ITO thin films deposited on titanium dioxide film by a sol-gel process[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 142-144: 776-780.

[4] Rao K N, Kashyap S. Preparation and characterization of indium oxide and indium tin oxide films by activated reactive evaporation[J]. Surface Review and Letters, 2006, 13(2/3):

- 221–225.
- [5] Ren B Y, Liu X P, Wang M H, et al. Preparation and characteristics of indium tin oxide (ITO) thin films at low temperature by r. f. magnetron sputtering[J]. *Rare Metals*, 2006, 25(6): 137–140.
- [6] Riveros R, Romero E, Gordillo G. Synthesis and characterization of highly transparent and conductive $\text{SnO}_2\text{:F}$ and $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ thin films deposited by spray pyrolysis[J]. *Brazilian Journal of Physics*, 2006, 36(3B): 1042–1045.
- [7] Sawada Y. Low-cost deposition of highly-conducting indium-tin-oxide transparent films by chemical process; spray CVD and dip coating[J]. *Advanced Materials Processing II Materials Science Forum*, 2003, 437(4): 23–26.
- [8] Biswas P K, De A, Dua L K, et al. Work function of sol-gel indium tin oxide (ITO) films on glass[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(4): 1953–1959.
- [9] Biswas P K, De A, Dua L K, et al. Surface characterization of sol-gel derived indium tin oxide films on glass[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2006, 29(3): 323–330.
- [10] Aikens John H, Sarkas Harry W, Brotzman Jr. Richard W, et al. Compositions for forming transparent conductive nanoparticle coatings and process of preparation therefor: US, 6416818[P]. 2002–07–09.
- [11] Akira N, Toshiharu H, Masahiro S. Infrared ray cutoff material and infrared cutoff powder use for same: US, 5518810[P]. 1996–05–21.
- [12] Masato M, Toshiharu H, Akira N, et al. Composition for forming conductive films: US, 5504133[P]. 1996–04–02.
- [13] 常天海. 氧化铟锡薄膜隔热效果的计算与分析[J]. *真空与低温*, 2004, 10(1): 43–46.
- CHANG Tian-hai. Calculation and analysis of heat-insulating effect on Indium Tin Oxide film[J]. *Vacuum & Cryogenics*, 2004, 10(1): 43–46.
- [14] 陈飞霞, 付金栋, 韦亚兵, 等. 纳米氧化铟锡透明隔热涂料的制备及性能表征[J]. *涂料工业*, 2004, 34(2): 48–51.
- CHEN Fei-xia, FU Jin-dong, WEI Ya-bin, et al. Preparation of nano indium/tin oxide transparent heat insulation coatings and its performance characterization[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2004, 34(2): 48–51.
- [15] Tseng W J, Tzeng F. Effect of ammonium polyacrylate on dispersion and rheology of aqueous ITO nanoparticle colloids[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 276(1/3): 34–39.
- [16] Sun J K, Velamakanni B V, Gerberich W W, et al. Aqueous latex/ceramic nanoparticle dispersions: Colloidal stability and coating properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 280(2): 387–399.
- [17] 朱协彬, 段学臣, 陈海清. 3种分散剂对ITO浆料稳定性性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(1): 161–165.
- ZHU Xie-bin, DUAN Xue-chen, CHEN Hai-qing. Effects of three dispersants on stability of ITO suspension[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(1): 161–165.
- [18] 朱协彬, 段学臣. 在纳米ITO粉体共沉淀法制备过程中pH值的影响[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2006, 34(2): 8–11.
- ZHU Xie-bin, DUAN Xue-chen. Effects of pH value on Co-precipitation of nano-size ITO powder[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2006, 34(2): 8–11.