

3种分散剂对ITO浆料稳定性的影响

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, 长沙 410083;

2. 湖南有色金属研究院, 长沙 410015)

摘要: 选用3种分散剂(聚乙烯吡咯烷酮、柠檬酸三铵、 β -丙氨酸), 通过球磨分散法制备ITO浆料, 通过考察球磨分散时间和分散剂量对ITO浆料稳定性的影响, 分析比较不同分散剂对浆料稳定性作用, 并探究其分散机理。结果表明: 3种分散剂分散机制均为静电和空间位阻稳定作用; 在相对ITO粉体质量比为5%、最佳球磨分散时间为48 h时, 在15 d内ITO浆料的RSH可维持在10%以内; 3种分散剂对ITO浆料稳定性的影响由强至弱的顺序为: 聚乙烯吡咯烷酮> β -丙氨酸>柠檬酸三铵, 与其在溶液中酸碱性强弱顺序一致, 其中聚乙烯吡咯烷酮的分散效果最好。

关键词: ITO浆料; 分散剂; 稳定性; 球磨分散

中图分类号: TQ 63

文献标识码: A

Effects of three dispersants on stability of ITO suspension

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

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Nonferrous Metals Research Institute of Hunan, Changsha 410015, China)

Abstract: The effects of three dispersants (PVP, Triammonium citrate, β -Alanine) on the stability of ITO suspension prepared by ball milling dispersion were studied. The influences of dispersing time and dispersant content on stability of ITO suspension were investigated. And the roles of the different dispersant and their dispersing mechanism on stability of ITO suspension were also investigated. The results show that the stability and dispersion mechanisms of the three dispersants are electrostatic and steric hindrance, and make ITO suspension keep RSH<10% within 15 days under the conditions that the dispersant/ITO powder is 5%(mass ratio) and optimal ball milling dispersion time is 48 h. The sequence of effects of these three dispersants on the stability of ITO suspension is PVP> β -alanine>triammonium citrate, which is in agreement with the sequence of their acidity and alkalinity in the suspension. Among these three dispersants, PVP is the best one for the stability of ITO suspension.

Key words: ITO suspension; stability; dispersant; ball milling dispersion

铟锡氧化物(ITO)薄膜具有优良的光性能, 对红外光的反射率在80%以上, 对紫外光的吸收率在85%以上, 对可见光的透射率达80%^[1-2], 同时, ITO薄膜具有较好的隔热性能^[3]。因此可以用ITO粉体来制备透明隔热涂料, 涂于建筑玻璃、汽车风档玻璃等基材上

制成薄膜, 起到防止紫外线照射和隔热作用。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^[4]。日本将纳米ITO粉体制成溶剂型红外阻隔涂料^[5]或导电膜^[6]。我国也有研究者将ITO水相浆料制成

透明隔热涂料^[7]。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。制备稳定的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。有人用沉降法研究超微SiO₂在水溶液中的分散行为^[8]，对于ITO，有人研究了其纳米颗粒在水相中分散的流变性质^[9]和pH值对其水浆稳定性的影响^[10]，但关于分散剂对ITO无水乙醇相浆料的稳定性方面的研究则少有报道。本文作者着重研究3种分散剂(聚乙烯吡咯烷酮、柠檬酸三铵、 β -丙氨酸)对ITO粉料在无水乙醇相中分散作用，探讨其分散机理，考察球磨分散时间和分散剂量对ITO浆料稳定性能的影响，并比较3种分散剂对ITO粉料的分散效果。

1 实验

ITO粉末采用化学共沉淀法^[11]配制的ITO粉10 g，其中掺Sn摩尔分数为10%，粉末粒径为20~30 nm。经过十几种分散剂的探索实验，选取其中效果比较好的3种分散剂来作研究，分别为聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone (PVP))、柠檬酸三铵(Triammonium citrate)、 β -丙氨酸(β -alanine)，其物理性能如表1所列。

选用无水乙醇(EtOH)作溶剂150 mL，氧化锆钨作磨介300 g，球磨转速1 500 r/min。

实验过程如图1所示，将分散剂加入无水乙醇(EtOH)中，搅拌5 min进行预溶，再按分散剂与ITO粉体质量比(γ)为3%~10%加入ITO粉体，球磨分散一定时间后，取得浆料，采用沉降法观察浆料稳定性。分散后把浆料均匀倒入25 mL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(Ratio sediment height, RSH)表征浆料的分散稳定性，并取分散效果较好的浆料用电镜(TEM)观察其微观形貌与浆料中ITO粉体分散情况。

表1 3种分散剂的物理性能

Table 1 Physical properties of three dispersants

Sample No.	Dispersant	Molecular formula	Mole quantity/(g·mol ⁻¹)	Forms at room temperature
1	PVP	$[-CH_2CH(NCH_2CH_2CH_2CO)-]_n$	About 10 000	White powder
2	Triammonium citrate	C ₆ H ₁₇ N ₃ O ₇	243.22	White crystal
3	β -alanine	C ₃ H ₇ NO ₂	89.10	White crystal

2 结果与讨论

2.1 3种分散剂的分散机理

PVP属于非离子型水溶性高分子聚合物，可溶于水和多种有机溶剂，具有粘合、增稠、助悬、分散、助溶、络合、成膜等多种优良性能。PVP能够降低颗粒在镀膜过程中的团聚性，是一种有效的抗团聚剂，这主要归结于它的低粘度效应^[12]。柠檬酸及其铵盐水溶液极易离解出三价离子——柠檬酸根C₆H₅O₇³⁻，且极易被氧化物颗粒表面吸附，是一种很好的静电分散剂，已经用于Al₂O₃的分散和BaTiO₃的分散^[13-15]。而 β -丙氨酸用于分散剂却少有报道。

为探讨各分散剂的分散机理，对加入分散剂和粉末前后溶液的pH值进行了测试，结果如表2所列。

由表2可知，无水乙醇表现为中性。ITO粉加入无水乙醇溶剂中后，pH值略有升高，说明ITO粉体呈弱碱性。而3种分散剂分别按 γ =3%~10%的用量加入无水乙醇溶剂后，pH值有不同变化。样品1的pH值降低过多，使溶液呈酸性，说明分散剂呈酸性。而样品2和3的pH值变化相同，且变化不大，溶液只呈微弱的碱性，

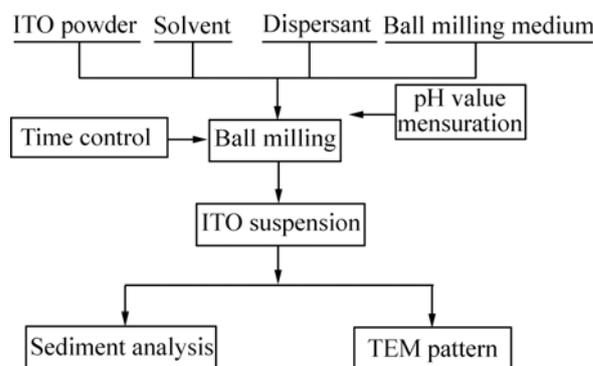


图1 球磨分散法ITO浆料制备工艺流程图

Fig.1 Preparation flow chart of ITO suspension by ball milling dispersion

表2 分散剂对ITO浆料制备各阶段溶液pH值的影响

Table 2 Effects of dispersants on pH values of solution during preparation of ITO suspension

Sample No.	Dispersant	pH value			
		Solvent	Solvent and ITO powder	Solvent and dispersant	Solvent, ITO powder and dispersant
1	PVP	7.04	7.67	5.89	6.46
2	Triammonium citrate	7.04	7.67	7.20	7.78
3	β -alanine	7.04	7.67	7.20	7.14

可以认为基本上还处于中性, 说明分散剂呈中性。当3种分散剂分别加入到含ITO粉的无水乙醇溶液中时, 样品1溶液酸性虽然被部分中和, 但仍呈酸性, 样品2和3溶液因各自物质组成结构的不同而产生不同的结果, 样品2溶液呈碱性, 而样品3溶液只呈微弱碱性, 基本上可以认为是中性。由此3种分散剂按溶液酸性依次减弱的顺序排列如下: 样品1>样品3>样品2。

同样由表2可知, 样品1分散剂加入无水乙醇溶剂呈现酸性, 说明分散剂电离出 H^+ 离子, 而由于分散剂的静电效应而使其带负电。而样品1溶液呈酸性, 同理, 由于电离出 H^+ 离子, 因粉体颗粒的静电效应而使其带正电, 因而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。样品2溶液呈碱性, 由于电离出 OH^- 离子, 使粉体颗粒带负电, 且使中性的分散剂带有微弱的正电, 带负电的粉体颗粒吸附了带有微弱正电的分散剂分子, 使样品2具有与样品1类似的复合稳定作用, 但效果差得多。样品3的复合稳定效果介于上述两种情况之间。由此可以说明, 3种分散剂的分散机制均为静电和空间位阻稳定作用, 且分散效果与其按溶液酸性依次减弱的顺序排列是一致的, 即样品1>样品3>样品2。

2.2 分散剂量对ITO浆料稳定性的影响

图2所示为球磨分散时间为24 h时ITO浆料在50 d内随不同分散剂量而变化的沉降曲线。由图2可见, 在粉料和溶剂恒定时, 通过浆料RSH与不同分散剂浓度下随沉降时间的变化关系曲线, 可知浆料RSH随不同分散剂浓度变化的关系。随着分散剂量的增加, 分散剂对颗粒的静电和空间位阻作用增强, 浆料的流动性明显改善而使颗粒悬浮力增大, 浆料的稳定性增强, 如图2(a)和(b)所示。继续增加分散剂量, 将出现饱和和吸附的情况, 过量的分散剂分子相互桥联成网

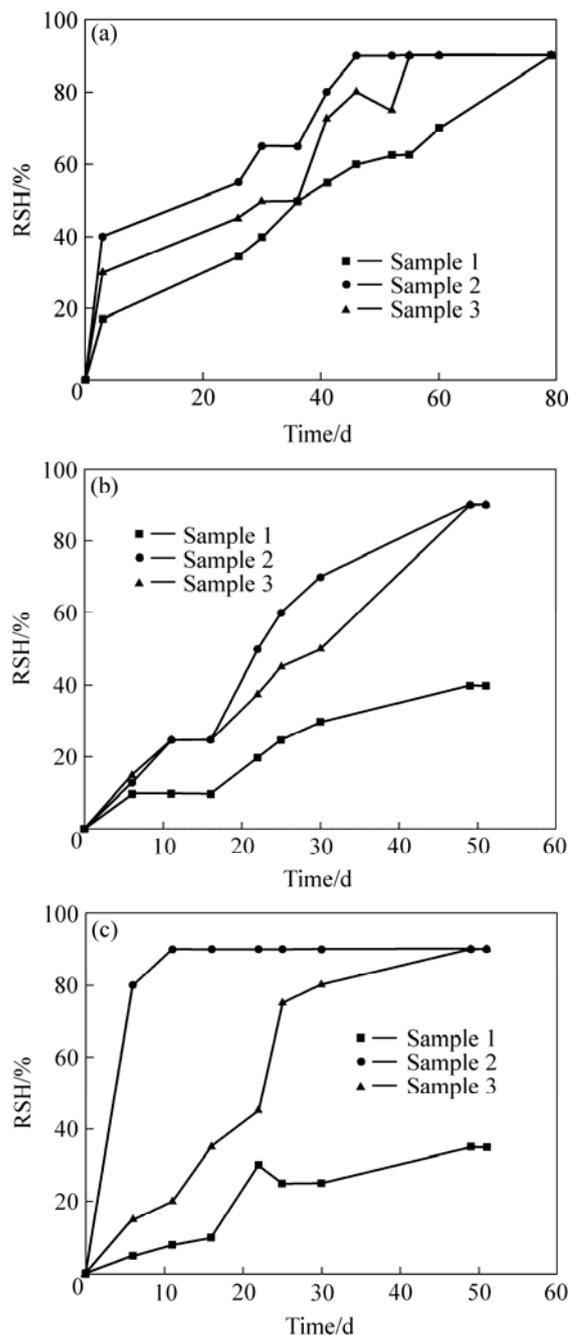


图2 分散剂量对ITO浆料稳定性的影响

Fig.2 Effects of dispersant dosages on stability of ITO suspension: (a) $\gamma=3\%$; (b) $\gamma=5\%$; (c) $\gamma=10\%$

络结构,极大地限制了颗粒的运动,从而使浆料的流动性变差而发生聚沉,浆料稳定性变差。故每种分散剂量均有一个最佳范围,此时分散剂在颗粒表面的吸附达到了饱和,分散剂大分子在颗粒外围形成一壳层,使分散体系靠静电和空间位阻的作用达到稳定。比较图2(a)~(c)可见,样品2和3分散剂 γ 值为5%时,10 d内的RSH约为15%;而样品1分散剂在 $\gamma=5\% \sim 10\%$ 之间时,都比前两种分散剂的分散效果好,且在15 d内的RSH都在10%以内。另外在任意沉降时间内可以看到,3种分散剂使ITO浆料稳定性由强转弱的顺序为样品1>样品3>样品2,即同等条件下,最佳分散剂是样品1,这一点与前述的推论是一致的。

2.3 球磨分散时间对ITO浆料分散稳定性的影响

浆料稳定分散的理想状态是沉降一定时间后,沉降高度不变。因此实验中采用沉降实验来表征浆料的稳定性。图2(b)和图3所示为 $\gamma=5\%$ 时ITO浆料在不同球磨分散时间后沉降率RSH随沉降时间的变化关系曲线。由图可知,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。颗粒细化后活性增强,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细颗粒表面,这就减弱了颗粒因重力而产生的沉降作用,使得颗粒悬浮力增大,浆料的流动性降低,黏度增加。同时颗粒对分散剂的吸附强化了颗粒的静电效应,使颗粒的静电和空间位阻作用得以增强,从而使得浆料稳定性增强,如图2(b)和图3(a)所示。如继续增加球磨分散时间时,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,如图3所示。比较图2(b)和图3可知,随着球磨分散时间的增加,浆料稳定性增强并趋于平衡。如图3(a)所示,3种分散剂在15 d内都能使浆料RSH维持在10%以内;如图3(b)所示,3种分散剂只在10 d内使浆料沉降水平维持在10%以下。这说明最佳球磨分散时间为48 h。同样在24~96 h球磨分散时间内可以看到,3种分散剂使ITO浆料稳定性由强转弱的顺序为样品1>样品3>样品2,即同等条件下,最佳分散剂是样品1。这与按分散剂剂量对浆料稳定性影响的排序也是一致的。

2.4 TEM观察分散剂对ITO浆料稳定作用

图4所示是未加分散剂与加入样品1分散剂时浆料中的颗粒形貌。从图4(a)中发现,未加分散剂时,ITO粉料团聚明显。从图4(b)中发现,加入样品1分散剂后ITO粉料颗粒表面吸附了分散剂而发生静电和空间位阻作用,使颗粒得到有效分散,而有效分散后的浆

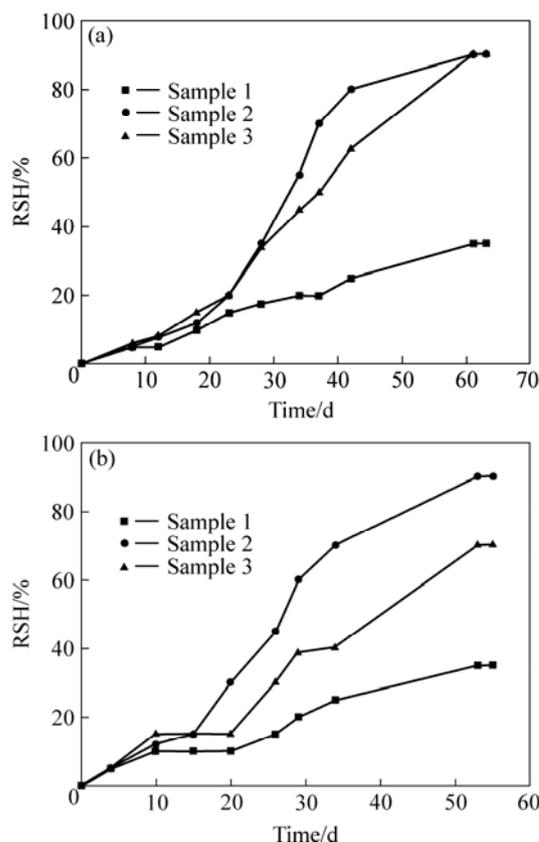


图3 球磨分散时间对ITO浆料稳定性的影响

Fig.3 Effects of ball milling dispersion time on stability of ITO suspension: (a) 48 h; (b) 96 h

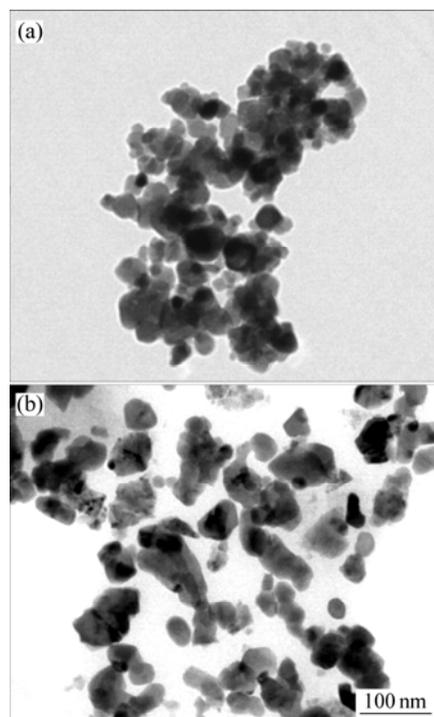


图4 分散剂对ITO浆料分散作用TEM图

Fig.4 TEM images of dispersant effects on ITO suspension: (a) Without dispersant; (b) With No.1 dispersant

料稳定性得到增强。这与上述分析结果一致。

3 结论

1) 3种分散剂(聚乙烯吡咯烷酮、柠檬酸三铵、 β -丙氨酸)的分散机制均为静电和空间位阻稳定作用。其在溶液中的酸性按依次减弱的顺序排列如下: 聚乙烯吡咯烷酮 $>$ β -丙氨酸 $>$ 柠檬酸三铵。

2) 不同分散剂量对ITO浆料稳定性的影响也是不同的。球磨分散时间为24 h时, 柠檬酸三铵和 β -丙氨酸分散剂最佳 γ 值均在5%, 10 d内的RSH约15%; 而聚乙烯吡咯烷酮分散剂在 γ 为5%~10%之间时, 15 d内的RSH在10%以内, 分散效果最好。

3) 不同球磨分散时间对ITO浆料分散稳定性的影响也不同。分散剂在 γ 值为5%时, 球磨分散时间48 h为最佳球磨分散时间, 且在15 d内, 聚乙烯吡咯烷酮、柠檬酸三铵和 β -丙氨酸都能使浆料RSH维持在10%以内。

REFERENCES

- [1] GAN Yong, LIU Jia-xiang, ZENG Shen-gnan. Transparent conductive indium tin oxide film fabricated by dip-coating technique from colloid precursor[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(1/2): 25-29.
- [2] Alam M J, Cameron D C. Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process[J]. Thin Solid Films, 2000, 377/378: 455-459.
- [3] 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.
- [4] Aikens J H, Sarkas H W, Brotzman R W Jr, Sara H. Compositions for forming transparent conductive nanoparticle coatings and process of preparation therefore[P]. US 6416818, 2002-07-09.
- [5] Akira N, Toshiharu H, Masahiro S. Infrared ray cutoff material and infrared cutoff powder use for same[P]. US 5518810, 1996-05-21.
- [6] Murouchi M, Toshiharu H, Akira N, Ishihara M. Composition for forming conductive films[P]. US 5504133, 1996-04-02.
- [7] 陈飞霞, 付金栋, 韦亚兵, 赵石林. 纳米氧化铟锡透明隔热涂层的制备及性能表征[J]. 涂料工业, 2004, 34(2): 48-51.
CHEN Fei-xia, FU Jin-dong, WEI Ya-bin, ZHAO Shi-lin. Preparation of nano indium/tin oxide transparent heat insulation coatings and its performance characterization[J]. Paint & Coatings Industry, 2004, 34(2): 48-51.
- [8] 黄苏萍, 张清岑. 超微SiO₂的分散机理[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 522-526.
HUANG Su-ping, ZHANG Qing-cen. Dispersion mechanism of ultrafine silica[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 522-526.
- [9] 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.
- [10] Sun J K, Velamakanni B V, Gerberich W W, Francis L F. Aqueous latex/ceramic nanoparticle dispersions: Colloidal stability and coating properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 280(2): 387-399.
- [11] 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.
- [12] Wong T W, Heng P W S, Yeo T N, Chan L W. Influence of polyvinylpyrrolidone on aggregation propensity of coated spheroids[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2002, 242(1-2): 357-360.
- [13] Hidber P C, Graule T J, Gauckler L J. Citric acid-a dispersant for aqueous alumina suspensions [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(7): 1857-1867.
- [14] Luther P E, Yanez J A, Franks G V, Lange F F, Pearson D S. Effect of ammonium citrate on the rheology and particle packing of alumina slurries [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(6): 1495-1500.
- [15] 胡云香, 周东祥, 龚树萍, 郑志平, 吕文中. 用柠檬酸三铵分散和稳定BaTiO₃水浆料[J]. 电子元件与材料, 2000, 19(6): 12-14.
HU Yun-xiang, ZHOU Dong-xiang, GONG Shu-ping, ZHENG Zhi-ping, LÜ Wen-zhong. Dispersion and stability of aqueous BaTiO₃ suspension with tribasic ammonium citrate[J]. Electronic Components & Materials, 2000, 19(6): 12-14.

(编辑 何学锋)