

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **212786**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **380723**

(22) Data zgłoszenia: **01.10.2006**

(51) Int.Cl.

C01G 19/02 (2006.01)

C01G 15/00 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

B22F 9/16 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania nanometrycznych proszków układu tlenków indu i cyny**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

14.04.2008 BUP 08/08

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.11.2012 WUP 11/12

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT NISKICH TEMPERATUR
I BADAŃ STRUKTURALNYCH PAN
IM. W. TRZEBIATOWSKIEGO, Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WIESŁAW STRĘK, Bielany Wrocławskie, PL
PIOTR PSUJA, Wieluń, PL**

(74) Pełnomocnik:

recz. pat. Ryszard Surma

PL 212786 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania układu nanometrycznych proszków i cienkich warstw tlenków indy i cyny (nanolITO) mającego zastosowanie między innymi w konstrukcji odbiorników telewizyjnych i technice oświetleniowej, szczególnie transparentnych elektrod cienkowarstwowych oraz nanokompozytowych materiałów luminescencyjnych o podwyższonej przewodności elektrycznej.

Znane są inne sposoby otrzymywania krystalitów, a w tym nanokrystalitów układu transparentnych przewodzących tlenków, w tym szczególnie układu tlenków indy i cyny. W ogólności wymienić należy: metodę hydrotermalną [1] (H. Xu, G. Zhu, H. Zhou, *Preparation of monodispersed Tin-Doped Indium Oxide Powders by Hydrothermal Method*, J. Am. Ceram. Soc. 88, 4 (2005) 986-988), w której zmieszane roztwory metalicznego indy i cyny w kwasie solnym i wodny roztwór wodorotlenku sodu w postaci zolu umieszcza się w teflonowym pojemniku, który następnie zamyka się szczelnie w stalowej kapsule i przetrzymuje 12 godzin w temperaturze 240°C, po kilkakrotnym odwirowaniu i przemyciu zawartość pojemnika suszy się 12 godzin w temperaturze 80°C w piecu próżniowym, a ostatecznie wygrzewa przez okres 2 h w temperaturze 500°C w powietrzu; metodę kontrolowanego wzrostu kryształu (controlled growth technique) [2] (N. Al-Dahoudi, H. Bisht, C. Göbbert, T. Krajewski, M. A. Aegerter, *Transparent conducting, anti-static and anti-static-anti-glare coatings on plastic substrates*, Thin Solid Films 392 (2001) 299-304), w której roztwór chlorków indy i cyny w alkoholu etylowym wkrapla się do 25%-owej wody amoniakalnej zawierającej β -alaninę i środek modyfikujący powierzchnię, a następnie całość pozostawia się w 80°C przez czas 24 godzin i dalej suszy w 60°C, a następnie wygrzewa w 250°C; inną metodę [3] (K-H. Song, S-C. Park, J-G. Nam *Indium oxide powder, method for preparing the same, and method for manufacturing high-density indium tin oxide target*, US patent № US 2003/0178752 A1), w której do wodnego roztworu chlorku indy, bądź roztworzonego w kwasie azotowym metalicznego indy dodaje się zasadę (NH_4OH , lotny amoniak, wodorotlenek potasu lub sodu, NH_4HCO_3 , $\text{NH}_4(\text{CO}_3)_2$), w ten sposób otrzymuje się wodorotlenek indy który następnie przemywa się i odwirowuje z roztworu, a dalej suszy i wygrzewa w temperaturze od 600 do 1100°C, następnie tlenek indy i wytworzony analogicznie tlenek cyny miesza się mechanicznie.

Podstawowymi niedostatkami powyżej przedstawionych metod są:

- konieczność użycia kosztownego autoklawu do syntezy hydrotermalnej, konieczność stosowania wygrzewania próżniowego i wielokrotnego odwirowywania i przemywania w procesie przygotowywania układu tlenków;

- stosowanie wody amoniakalnej i β -alaniny;

- stosowanie lotnego amoniaku lub wody amoniakalnej, konieczność wielokrotnego przemywania i odwirowywania roztworu, możliwość uzyskania układu tlenków jedynie w procesie mechanicznego mieszania.

Zadaniem tego wynalazku jest: uproszczenie procesu otrzymywania układu nanometrycznych tlenków indy i cyny, dobranie procesu technologicznego tak by było możliwe programowe sterowanie: stosunkiem molowym tlenku cyny do tlenku indy, średnim rozmiarem ziaren wytwarzanego materiału, a także koncentracją innych domieszek, obniżenie kosztów własnych produktu przez wyeliminowanie kosztownych bądź deficytowych substratów i uproszczenie procesu technologicznego, wyeliminowanie z procesu wytwarzania procedur zagrażających równowadze środowiska naturalnego, bądź zdrowiu i życiu człowieka oraz zminimalizowanie zanieczyszczeń powietrza i wody powstających w procesie wytwarzania materiału.

Sposób wytwarzania nanometrycznych proszków układu tlenków indy i cyny według wynalazku charakteryzuje się tym, że w pierwszym etapie procesu otrzymuje się azotan indy przez rozтворzenie metalicznego indy w stężonym kwasie azotowym, a następnie w drugim etapie procesu wytworzony uwodniony azotan indy miesza się z uwodnionym chlorkiem cynowym $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, bezwodnym bądź uwodnionym kwasem cytrynowym, glikolem etylowym i wodą, w ilościach stechiometrycznych potrzebnych do wytworzenia 1 mola $\text{In}_{2-x}\text{O}_3 \cdot \text{Sn}_x$, do otrzymania jednorodnej bezbarwnej mieszaniny, a następnie mieszaninę poddaje się suszeniu w temperaturze 80°C, do momentu uzyskania żywicy i wygrzewa się w temperaturze 500-1400°C przez czas 8-24 h. Sposób charakteryzuje się tym, że wytwarza się proszek układu tlenków indy i cyny o średnim rozmiarze ziaren zawierającym się w przedziale od 5 do 100 nm. Stosunek molowy tlenku cyny do tlenku indy zawiera się w przedziale od 2 do 30%. Mieszanie odbywa się za pomocą ultradźwięków.

Osiągnięcie pozytywnego efektu polega na wyeliminowaniu z pośród substratów lotnego amoniaku, bądź wody amoniakalnej, β -alanin, wyeliminowanie konieczności użycia autoklawu do syntezy

hydrotermalnej, pieca próżniowego, uniknięcie procedury wielokrotnego odwirowywania i płukania. Zastosowany sposób przedstawia się następująco.

Stechiometryczną ilość metalicznego indu roztwarza się w stężonym kwasie azotowym, a następnie nadmiar kwasu odparowuje się. Pozostały azotan indu roztwarza się w wodzie dejonizowanej. W tym samym czasie stechiometryczne ilości kwasu cytrynowego, glikolu etylowego i wody miesza się ultradźwiękami do czasu uzyskania jednorodnej, transparentnej, bezbarwnej mieszaniny. W trakcie mieszania do roztworu dodaje się uzyskany wcześniej wodny roztwór azotanu indu oraz stechiometryczną ilość uwodnionego chlorku cynowego. Na tym etapie można dodać również stechiometryczne ilości azotanów bądź chlorków innych metali przejściowych. Mieszaninę pozostawia się w temperaturze 80°C do czasu uformowania się żywicy. Dalej żywicę wygrzewa się w temperaturze od 500 do 1400°C przez czas przekraczający 8 godzin. W temperaturze 80°C następuje poliestryfikacja kwasu cytrynowego i glikolu. Jony metali są w tym czasie kompleksowane przez cząsteczki kwasu. Nadmiar wody zostaje odparowany. W procesie wygrzewania w wyniku reakcji egzotermicznej tworzą się tlenki, a jednocześnie następuje dekompozycja termiczna organicznej części żywicy.

W zależności od temperatury wygrzewania, jonu domieszki, koncentracji i stosunku molowego tlenku indu do tlenku cyny możliwe jest uzyskiwanie nanoproszków ITO o różnych rozmiarach ziaren, różnym składzie stechiometrycznym i różnych właściwościach elektrycznych.

Przedmiot wynalazku przedstawiony został na przykładach wykonania.

P r z y k ł a d I: Drut indowy o masie 0,7578 g roztworzono w niewielkiej ilości kwasu azotowego. Nadmiar kwasu odparowano. Uzyskany azotan indu roztworzono w wodzie dejonizowanej. W tym czasie 6,004 g bezwodnego kwasu cytrynowego wymieszano ultradźwiękami z 0,7 ml glikolu etylowego i około 30 ml wody. Do jednorodnej, bezbarwnej mieszaniny dodano 0,3155 g uwodnionego chlorku cynowego ($\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) i uzyskany wcześniej wodny roztwór azotanu indu. Całość poddano mieszaniu ultradźwiękami przez czas około 30 min. Następnie roztwór umieszczono w temperaturze 80°C przez czas około 3 dni. Uformowaną w ten sposób żywicę wygrzano w temperaturze 800°C przez czas 12 h.

P r z y k ł a d II: Drut indowy o masie 0,7578 g roztworzono w niewielkiej ilości kwasu azotowego. Nadmiar kwasu odparowano. Uzyskany azotan indu roztworzono w wodzie dejonizowanej. W tym czasie 13,134 g uwodnionego kwasu cytrynowego ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) wymieszano ultradźwiękami z 0,7 ml glikolu etylowego i około 30 ml wody. Do jednorodnej, bezbarwnej mieszaniny dodano 0,3155 g uwodnionego chlorku cynowego ($\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) i uzyskany wcześniej wodny roztwór azotanu indu. Całość poddano mieszaniu ultradźwiękami przez czas około 30 min. Następnie roztwór umieszczono w temperaturze 80°C przez czas około 3 dni. Uformowaną w ten sposób żywicę wygrzano w temperaturze 900°C przez czas 8 h.

Materiały wykonane w przedstawionych powyżej przykładach, poddano charakteryzacji przez badanie dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na nanokryształach otrzymanych proszków (XRD). Badania te potwierdziły strukturę kubiczną otrzymanego materiału, a także pozwoliły na oszacowanie średniego rozmiaru ziaren otrzymanych nanokryształów. Następnie z otrzymanych proszków wykonane zostały pastylki przy użyciu prasy hydraulicznej. Pastylki wykazują skończony opór elektryczny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nanometrycznych proszków układu tlenków indu i cyny, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie procesu otrzymuje się azotan indu przez roztworzenie metalicznego indu w stężonym kwasie azotowym, a następnie w drugim etapie procesu wytworzony uwodniony azotan indu miesza się z uwodnionym chlorkiem cynowym $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, bezwodnym bądź uwodnionym kwasem cytrynowym, glikolem etylowym i wodą, w ilościach stechiometrycznych potrzebnych do wytworzenia 1 mola $\text{In}_{2-x}\text{O}_3 \cdot \text{Sn}_x$, do otrzymania jednorodnej bezbarwnej mieszaniny, a następnie mieszaninę poddaje się suszeniu w temperaturze 80°C, do momentu uzyskania żywicy i wygrzewa się w temperaturze 500-1400°C przez czas 8-24 h.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytwarza się proszek układu tlenków indu i cyny o średnim rozmiarze ziaren zawierającym się w przedziale od 5 do 100 nm.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek molowy tlenku cyny do tlenku indu zawiera się w przedziale od 2 do 30%.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanie odbywa się za pomocą ultradźwięków.

