

文章编号: 1003—7837(1990) Dissipated Metals Special—0016—05

铟的提取、应用和新产品开发

邹家炎

(广州有色金属研究院化工冶金研究室 广东 广州 510651)

摘要: 论述了世界生产铟的主要国家的资源、生产、应用和铟市场走势, 提出合理利用我国铟资源的优势, 开发含铟的焊料焊糊、碱性电池用的含铟锌电极、节能隔热涂层等的设想。

关键词: 铟; 应用; 开发; 产品

1 铟的资源

铟与其它稀散元素一样, 无独立的可供开采的工业矿床, 主要赋存于其它有色金属矿中, 是资源综合利用的产物。铟的矿物种类不多, 共生矿分布很广, 主要与铅、锌、铜、锡矿物共生, 其它还有明矾石、菱铁矿、钼辉石等。赋存量最大的是流纹岩中的木锡石, 其含铟质量分数可达 1.35%, 在锡石—硫化物矿床中的闪锌矿含铟在 1000~1500 g/t, 高者可达 1%, 黄铜矿含铟约 300 g/t。我国铟的储量占世界第一位, 主要赋存在广西大厂矿中。大厂矿不仅是中国的锡都, 更是名副其实的世界铟都。据美国地质局

的调查统计, 世界铟储量(以锌矿床为基础)统计数如表 1。据此估计世界铟储量可供经济发

表 1 2000 年世界铟的储量^[1]

Table 1 Indium reserves in some countries in 2000

	工业储量 /t	综合储量 /t
美国	300	600
加拿大	700	2000
中国	400	1000
俄罗斯	200	300
秘鲁	100	150
日本	100	150
其它国家(含欧共体)	800	1500
合计	2600	5700

表 2 1995~2000 年世界铟的生产量^[2]

Table 2 Production of indium in the world from 1995 to 2000

单位: t

生产国	1995	1996	1997	1998	1999	2000
美国	30	30	30	35	35	—
欧洲(含俄罗斯)	50	55	90	90~100	90	90
日本	35	35	25~30	40	50	55
中国	15	15	15~20	50	60	120
其他	—	—	—	—	—	35
合计	130	135	165~170	215~225	235	300

表 3 1995~2000 年世界铟的消费量^[2]

Table 3 Consumption of indium in the world from 1995 to 2000

单位 t

消费国	1995	1996	1997	1998	1999	2000
美国	25	25	25	30	30	55
日本	94	104	110	120	140	180
欧洲	18	18	50	50	50	30
其他	7	7	10	10	10	10
合计	144	154	195	210	230	275

展 50 年. 我国是铟资源大国, 据国家矿产资源的矿产战略研究的结果, 在本世纪我国资源无忧. 但是, 矿物资源是不可再生的, 一定要有计划、有步骤地开发利用, 并且应有保护资源的政策措施, 做到可持续发展, 为后代多留些财富.

1995~2000 年世界铟的生产量列于表 2, 消费量列于表 3.

1991~2000 年欧洲、日本铟市场价格变化情况见图 1. 从铟市场的价格变化可以看出, 铟价在市场上是不稳定的, 上世纪经过几次高峰和低谷. 从 1994 年最低价 120 美元/kg, 在一年内上涨 4.5 倍, 最高价位出现在 1995 年 9 月, 达到 540 美元/kg. 这一价位持续到 1996 年 1 月. 2001 年 3 月跌至 85 美元/kg, 除市场的供求关系之外, 也不排除投机者参与炒作.

日本是铟的消费大户, 占世界铟消费 60% 以上, 有左右市场的能力. 日本铟的生产与消费列于表 4. 日本铟市场的运作值得我国借鉴.

从 2001 年开始, 传递和接收活动画面的 W-CDMA 开始用于移动电话, 产品更新换代, 因此铟的消耗将会增加, 铟的市场有望止跌回升.

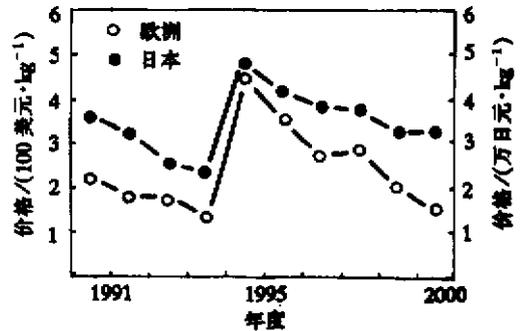


图 1 欧洲和日本铟市场价格趋势

Fig.1 Price trends of indium in Europe and Japan markets

欧洲市场 FOB——99.97% \$/kg(路透社战略金属价格行情);

日本市场 CIF——99.99% 万日元/kg

表 4 日本 1995~2000 年铟的生产与消费情况变化^[2]

Table 4 Variations of production and consumption of indium in Japan from 1995 to 2000

单位 t

项目	1995	1996	1997	1998	1999	2000
生产量	35	35	40	50	50	50
进口量	69	44	101	85	91	131
供应合计	104	79	141	135	141	181
消费量	94	104	126	109	136	162
供-消费	+10	-25	+15	+26	+5	+19

2 铟的提取与应用

世界上铟产量的 90% 是从铅-锌冶炼厂的副产物中回收的. 根据回收原料的来源及含铟量的差别, 应用不同的提取工艺, 达到最佳配置和最大收益. 常用的工艺技术有: 氧化造渣、金属置换、电解富集、酸浸萃取、萃取电解、离子交换、电解精炼等. 当前较为广泛应用的是溶剂萃取法, 它是一种高效分离提取工艺. 离子交换法用于铟的回收, 还未见工业化的报导.

铟的应用很广, 深入到国民经济的各个领域. 日本是铟的主要消费国, 其各领域用铟的分配见表 5. 由表 5 可知, 日本 ITO 的用铟量比例最大, 这与液晶显示装置(LCD)的大幅度增长密切相关.

表 5 1995~2000 年日本铟的用途分布及分配^[1]

Table 5 Indium's use distribution in Japan from 1995 to 2000

单位: t

项目	1995	1996	1997	1998	1999	2000
透明导电板 (ITO)	137(77.8)	158(79.4)	198(81.1)	165(78.9)	221(81.9)	282(84.2)
一次铟	55	63	80	65	90	112
再回收铟	82	95	118	100	131	170
焊料	8(4.5)	9(4.5)	13(5.3)	10(4.8)	15(5.6)	18(5.4)
化合物半导体	6(3.4)	7(3.5)	8(3.3)	9(4.3)	9(3.3)	9(2.6)
一次铟	4	5	6	6	6	6
再回收铟	2	2	2	3	3	3
荧光体	9(5.1)	8(4.0)	8(3.3)	8(3.8)	8(3.0)	8(2.4)
低熔点合金	5(2.8)	6(3.0)	6(2.5)	6(2.9)	6(2.2)	6(1.8)
轴承合金	1(0.6)	1(0.5)	1(0.4)	1(0.5)	1(0.4)	1(0.3)
接点材料	4(2.3)	4(2.0)	4(1.6)	4(1.9)	4(1.5)	4(1.2)
牙科合金	3(1.7)	3(1.5)	3(1.2)	3(1.4)	3(1.1)	3(0.9)
其他应用	3(1.7)	3(1.5)	3(1.2)	3(1.4)	3(1.1)	4(1.2)
合计	176(100.0)	199(100.0)	244(100.0)	209(100.0)	270(100.0)	335(100.0)

注: 1) 本表所有括号内的数据均为该项用量占当年总用量的百分数.

美国 1995~1999 年铟用途分布为: ITO 40%~50%, 低融合金 15%~30%, 半导体、荧光体 12%~15%, 其他用途 5% 左右.

世界 LCD 市场 1996 年为 1 百万日元, 2000 年达到 2 百万日元. 显示器竞争的焦点是大屏幕、高清晰、壁挂型平面彩色显示器. 当前在平面显示器的显示质量方面 ITO TFT 型(薄膜晶体管型)与 PDP(等离子气体显示器)相比, 还稍逊一筹, 但是 TFT 型有低成本、低能耗、超薄的优势, 所以自 1982 年 TFT 型开发成功之后, 彩色 LCD 的发展势不可挡, TFT 型将取代 STN 型. 因为 TFT 型的 ITO 消费量只是 STN 的 1/3~1/4, 大幅度降低铟、锡的用量. TFT 型技术难度大, 一般档次的 LCD 产品仍会使用 STN 型. 但是随着 TFT 型制造工艺的进步、生产规模的扩大, TFT 型全面取代 STN 型是迟早的事.

近几年我国有多条 ITO 靶材的生产线投产, ITO 靶的国产化即将实现, 我国在 ITO 领域将大大前进一步.

近年, 高密度发光二极管有突破性进展, 三元的发光二极管开始产业化, 将代替目前的荧

光灯. 高亮度、长寿命的发光二极管用于照明, 其中主要的是蓝色的 GaN 和 InGaN 系列, 使用寿命在 1 万 h 以上, 能耗只有白炽灯的 1/9, 荧光灯的 1/2, 这将对照明设施产生革命性的影响. 上世纪 90 年代, 中、美、日科学家研制出了高亮度的红、橙、黄、绿四元系(AlGaInP)发光二极管及高亮度蓝光和蓝绿光的四元系(AlGaInN)发光二极管. 高亮度、全彩色发光二极管的时代即将到来. 随着高亮度发光二极管产业化水平的提高, 成本降低后, 它将广泛用于各种照明设施上, 特别是高速公路各种显示灯及雾灯照明等. 机遇对每个企业都是平等的, 前瞻的决策将获得成功.

3 新产品开发设想

除新面世的产品之外, 老产品的升级换代也是新产品. 这是发挥企业的优势、适应市场的需求、调整产品结构、提高产品的附加值进入市场的有效途径. 如 ITO 靶材, 向高密度和超高密度发展. 靶密度的提高, 可提高成膜效率, 克服靶的黑化缺陷, 延长靶的寿命, 综合降低生产成本. 因此, 相应的粉体技术和靶的粉末冶金技术要提高. 一般 ITO 粉的粒度要达到 70~30 nm, 甚至在 20 nm 以下. 此外粉体形貌、粒度分布等应符合加工要求, 这是一系统工程. 新产品的开发也是系统工程——从市场需求、开发研制、批量投产到产业化, 到争得市场份额, 实现盈利.

3.1 开发含钨的焊料、焊糊系列产品

含钨的焊料、焊糊的产业发展, 首先取决于 ITO 靶材的焊接和半导体用焊料的发展, 此外用于集成电路、总装电子元件、珠宝首饰和陶瓷件的焊接也是开发的方向, 以适应通信电子产品、影视终端设备的小型化、轻量化的发展. 目前用于电子工业的高档的焊料焊糊多用含有贵金属的产品, 如钯焊料、银浆料等, 而含钨产品主要是利用钨的耐蚀性能好、高浸润性能和高的机械强度等特性, 提高产品的档次.

3.2 碱性电池的含钨多孔烧结锌电极

高能碱性电池如 Zn-Mn 电池, 要无汞化和改善电池特性, 除了提高锌粉质量之外, 已引入了一定量的钨化合物添加剂. 为了进一步提高电池容量和放电特性, 可制成 In-Zn 烧结电极. 现在钨价格低, 我国资源丰富, 开发钨在电池上的应用是一种机遇.

3.3 节能、热反射的钨氧化物涂层

含钨的透明导电膜, 除用于 LCD、ELD(电致发光显示器)、ECD(电致变色显示器)外, 还有一些重要用途. 例如, 用于提高光盘硬度的表面膜、防止玻璃结露结冰的面发热膜、热反射膜(即隔热膜)、用于太阳能集光器的选择性透过膜等.

热反射玻璃的钨氧化物涂层, 一般是用溅射工艺三层法(Au/Bi₂O₃/In₂O₃)涂覆. 涂覆钨氧化物层后, 可增强红外线反射能力和抗大气、化学侵蚀能力, 增加机械强度. 涂覆层的厚度分别为 $5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \mu\text{m}$, $0.01 \sim 0.02 \mu\text{m}$, $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$, 其红外反射率达 80%. 为了降低涂层工艺难度和成本, 可用钨的有机化合物的热分解, 用溶胶-凝胶法的刷涂工艺涂覆在玻璃基体上. 如用羧酸钨溶液浸渍或涂刷在玻璃基板上, 于 100~150℃ 下干燥, 400℃ 下热分解烧成 In₂O₃ 的透明膜. 该方法成膜工艺简单, 热稳定性好, 成本只有喷涂法的 1/5, 不需要 PVD 或 CVD 大型设备, 投资节省 4/5, 并解决了喷镀的“黑化”问题, 有利于涂覆复杂大型工件. 如果膜厚为 0.2 μm, 其透过率达 80%.

节能隔热镀膜(In₂O₃/SnO₂膜)制备原理见图 2.

溶胶-凝胶法成膜是非常容易的方法. 将胶液涂在基板上, 经热处理便获得有多种功能的金属氧化物膜.

4 结 语

铟是一种重要的稀散金属, 应用很广, 已深入到国民经济的各个领域. 它与一系列高新技术产品紧密相关. 如 ITO 靶材、TFT 和 PDP 平面显示器、全彩色高亮度发光二极管等.

我国是铟资源大国, 要发挥资源优势, 适应市场的需求, 调整产品结构, 提高产品的附加值进入市场, 特别要在扩大内需、高新技术产品原材料国产化上下功夫, 首先研究开发市场容量大, 资本投入相对较少的产品, 将资源优势转化成产业优势和实在的经济效益.

参考文献:

- [1] Mineral Commodity Summaries[R]. U S Geological Survey, 2001. 78-79.
- [2] インジウム[J]. 工業レアメタル. 2001(117):120-121.

Extraction and application of indium and development of its new products

ZOU Jia-yan

(Research Department of Chemical Engineering & Non-ferrous Metallurgy, Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Resource, production, application and indium market trend in main countries producing indium were discussed. On basis of the advantages on indium resource in China, several ideas had been put forward such as development for the welding materials & welding pastes containing indium, the electrode containing In & Zn for alkaline battery and the energy-saving & heat insulating coatings.

Key words: indium; application; developing; products

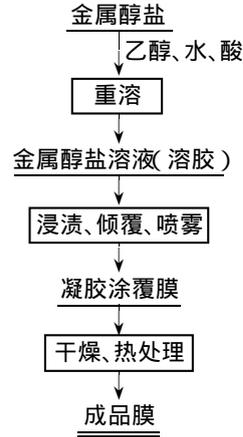


图 2 溶胶-凝胶法成膜的原则流程

Fig. 2 Principle flowsheet of film-forming by sol-gel process