



## 一種納米三氧化鎢薄膜的製備方法

CN 101734866 A

### 摘要

本發明涉及一種納米三氧化鎢薄膜的製備方法,特別是涉及一種用於光催化或光電化學池的半導體光電極的納米三氧化鎢薄膜的製備方法。合成方法包括:將水溶性多聚鎢酸鹽溶解於水中,於上述溶液中加入分散劑及改性劑制得前驅液;所制的前驅液能夠保存在 3 個月以上;採用浸漬提拉法或旋塗法在基底表面進行鍍膜;接著在空氣中高溫煅燒將有機成分分解,即可得到納米三氧化鎢薄膜。本發明的方法具有工藝過程簡單、操作方便等特點,製備的納米三氧化鎢薄膜具有純度高、與基底結合牢固、不受尺寸限制及良好的光電性能等優點。

### 說明

一種納米三氧化鎢薄膜的製備方法

### 技術領域

本發明涉及一種納米三氧化鎢薄膜製備方法,特別是涉及一種用於光催化或光電化學池的半導體電極的納米三氧化鎢薄膜的製備。背景技術

太陽能光電化學電池制氫(PEC)技術是基於太陽能和水,而這兩種物質都是可再生的,PEC 技術沒有副產品,不會給環境帶來污染,而且 PEC 技術既可小規模應用,又可大規模開發。因此,該技術是直接利用太陽能制氫最具有吸引力的制氫途徑。

組成光電極的半導體材料的性能決定了 PEC 的效率。由於半導體材料對太陽光有一定的選擇性,同時它與液體的交界面上很容易發生腐蝕,從而降低了半導體的性能,所以研究開發低禁帶寬度和高抗腐蝕性的半導體材料是目前 PEC 研究的重點。

與傳統的二氧化鈦、氧化鋅半導體材料相比,三氧化鎢具有較窄的禁帶寬度(2.5eV),可吸收太陽光譜中波長大於 500nm 可見光的優勢,且價格低廉,有良好的化學穩定性、無毒性、不發生光腐蝕等特點,是一種良好的太陽能應用半導體材料。目前常用的三氧化鎢薄膜材料製備方法有:原子層沉積法(J.Amer.Chem.Soc., 2006, 128, 9638)、化學氣相沉積法(J.Amer.Chem.Soc., 2006, 128, 1587;Chem.Mater., 2003, 15, 2786), Sol-Gel 法(J.Amer.Chem.Soc., 2001, 123, 10639)及電沉積法(Adv.Mater., 2003, 15, 1269)。基於原子層沉積法、化學氣相沉積法及電沉積法發展起來的三氧化鎢薄膜方法設備要求高,製備工藝複雜,成本高,且無法製備大面積的膜。溶膠凝膠法具有工藝簡單,成本較低,可在大面積、任意形狀的基底鍍膜等優點。但以目前溶膠凝膠法的代表工藝:鎢酸鹽酸化法、鎢酸鹽離子交換法、氯化鎢的醇化法,得到的前驅體溶膠無法長時間放置,容易轉變為凝膠;另外這些方法前驅液都引入了雜質離子。如以鎢酸鈉為原料合成的前驅物制得的



三氧化钨薄膜，碱金属离子的存在易使  $WO_3$  转变为  $M_3$ ，降低光催化活性和光电转化性能。以目前已有的工艺制备的三氧化钨薄膜大部分都应用于光致变色、气敏材料等领域。因此，发展一种生产工艺简单，成本低，高纯度，高光电转化效率的三氧化钨 PEC 半导体电极材料势在必行。

## 發明內容

本發明的目的是提供一種納米三氧化钨薄膜的製備方法，其前驅液穩定，可重複使用，還具有簡化生產工藝，降低成本，所得的產物純度高、與基底結合牢固、不受尺寸限制及良好的光電性能等優點。

本發明是通過以下技術方案加以實現的

一種納米三氧化钨薄膜製備方法，包括前驅液製備、基底鍍膜、高溫煅燒，其特徵在於，將濃度為 2wt-50wt% 水溶性多聚钨酸鹽水溶液加入 10-50wt% 分散劑，制得三氧化钨前驅液。

所述的多聚钨酸鹽為  $[NH_4]_6W_7O_{24} \cdot 6H_2O$ 、 $[NH_4]_6[W_{12}O_{39}]$ 、 $[NH_4]_{10}H_2[W_{20}O]_6$  和  $[NH_4]_6H_2W_{12}O \cdot nH_2O$  的其中至少一種。 $[0009]$ 所述的分散劑為聚乙二醇，聚乙烯醇，松油醇或聚氧乙烯-聚氧丙稀-聚氧乙稀。 $[0010]$ 所述的聚乙二醇的分子量包括 200-20000。

為了提高前驅液的穩定性，能夠長時間放置及反復使用，在所述的水溶性多聚钨酸鹽水溶液中可以加入不超過 20wt% 的改性劑。

所述的改性劑為檸檬酸，聚乙二醇辛基苯基醚，油酸或乙醯丙酮。

製備前驅液時，加入各種原料後，磁力持續攪拌 3-5h，再在 70-90°C 水浴 1.5-3h，得到透明的前驅液。

所述的鍍膜基底為鋁、不銹鋼、玻璃、石墨或矽片。

本發明一種納米三氧化钨薄膜及其製備方法具體包括以下過程：

1、前驅液配製：將適量的水溶性多聚钨酸鹽溶解於二次去離子水中，再加入一定量的分散劑和改性劑，磁力攪拌器持續攪拌，再恆溫靜置，得到前驅液。分散劑的作用是構成大量的網狀交織結構，在乾燥、高溫成晶過程中不易產生裂縫；而改性劑的作用提高前驅液的穩定性，另外在高溫條件薄膜生長的過程中，能防止納米三氧化钨顆粒團聚，導致薄膜脫落。

2、鍍膜方法：採用浸漬提拉法或旋塗法在待塗敷的基底上鍍膜，並在一定溫度條件下幹化。待鍍膜的基底應先進行清洗等預處理。基底材質為鋁、不銹鋼、玻璃、石墨、矽片的其中一種。



3、焙燒方法：基底鍍膜乾燥後，放置於可程式控溫的馬弗爐高溫焙燒。升溫速率 1-l(TC/min，焙燒溫度 350-60(TC，熱處理 2-5h，從而得到納米三氧化鎢薄膜。[0019]本發明得到的有益效果是：1)採用水溶性多聚鎢酸鹽為前驅體，通過加入分散劑和改性劑，最終的三氧化鎢薄膜與基底牢固性很好，不會出現脫落現象。此外，前驅液保存 3 個月以上，不會產生凝聚沉澱現象，仍然保持穩定狀態，可以重複利用，不僅操作簡便，也大大降低了製備成本；2)前驅液沒有引入除 W 以外的金屬元素，特別是鹼金屬元素 (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>)。由於鹼金屬元素的存在，容易導致生成鎢青銅 MxW03(M 為鹼金屬)，影響 W03 的光催化活性和光電轉化性能。而本發明採用的分散劑和改性劑完全是有機物，高溫容易氧化去除；3)採用此工藝製備的三氧化鎢薄膜具有良好的光電性能：在 60mW/cm<sup>2</sup> 光強的汞燈條件下，1.5V 的偏壓下達到 3.9mA/cm<sup>2</sup> 的電流密度，光電性能是比以鎢粉溶於雙氧水工藝製備 W03 高 2\_3 倍。

導電玻璃基底清洗：將 FTO 導電玻璃放入 KOH 的異丙醇飽和溶液浸泡 24 小時；用蒸餾水沖洗乾淨；蒸餾水超聲清洗 30 分鐘；丙酮超聲清洗 30 分鐘；無水乙醇超聲清洗 30 分鐘；二次去離子水超聲清洗 30 分鐘，再沖洗 3 遍，N<sub>2</sub> 吹幹備用。

稱取 9.8g(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>W<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶解於 20ml 二次去離子水中，加入 5g 的聚乙二醇 1000，磁力持續攪拌 4h，再在 8(TC 水浴 2h，得到透明的前驅液。

採用浸漬提拉法鍍膜，以 2cm/min 的速度將 FTO 導電玻璃從配好的前驅液中提拉出來，靜置 5min，放入 70°C 的烘箱乾燥 1h，然後以 5°C/min 的升溫速率升至 500°C，保溫 3h。打開爐門自然冷卻至室溫，即可得到納米三氧化鎢薄膜。圖 1，圖 7 分別為制得的納米三氧化鎢薄膜的 FESEM 圖及 X 衍射圖譜；圖 9 為 W03 薄膜的光電流電壓回應曲線。

## 實施例 2

本實施例與實施例 1 相似，不同之處在於：步驟 2)除了加入 5g 的聚乙二醇 1000，另加入 2.5g 檸檬酸，攪拌、水浴靜置得到前驅液，鍍膜、煅燒，即得到納米三氧化鎢薄膜。

## 實施例 3

本實施例與實施例 1 相似，不同之處在於：步驟 2)稱取 9.8g(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O·nH<sub>2</sub>O 溶解於 20ml 二次去離子水中，加入 10g 的聚乙二醇 400 和 2.5g 油酸，攪拌、水浴靜置得到前驅液，鍍膜、煅燒，即得到納米三氧化鎢薄膜。

## 實施例 4

本實施例與實施例 1 相似，不同之處在於：步驟 2)稱取 4.9g[NH<sub>4</sub>]<sub>6</sub>[W<sub>12</sub>O<sub>39</sub>]溶解於 20ml 二次去離子水中，加入 5g 聚乙二醇 6000，攪拌、水浴靜置得到前驅液，鍍膜、煅燒，即得到納米三氧化鎢薄膜。



#### 實施例 5

本實施例與實施例 1 相似，不同之處在於：步驟 2)稱取 3.2g[NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 溶解於 20ml 二次去離子水中，加入 2.5g 聚乙二醇 20000，攪拌、水浴靜置得到前驅液，鍍膜、煅燒，即得到納米三氧化鎢薄膜。

#### 實施例 6

本實施例與實施例 1 相似，不同之處在於：步驟 3)的基底採用石墨基底。

最後所應說明的是：以上實施例僅用以說明而非限制本發明的技術方案，儘管參照上述對本發明進行了詳細說明，本領域的普通技術人員應當理解：依然可以對本發明進行修改或者同等替換，而不脫離本發明的精神和範圍的任何修改或局部替換，其均應涵蓋在本發明的權利要求範圍當中。