



## 一种纳米三氧化钨薄膜的制备方法

CN 101734866 A

### 摘要

本发明涉及一种纳米三氧化钨薄膜的制备方法,特别是涉及一种用于光催化或光电化学池的半导体光电极的纳米三氧化钨薄膜的制备方法。合成方法包括:将水溶性多聚钨酸盐溶解于水中,于上述溶液中加入分散剂及改性剂制得前驱液;所制的前驱液能够保存在 3 个月以上;采用浸渍提拉法或旋涂法在基底表面进行镀膜;接着在空气中高温煅烧将有机成分分解,即可得到纳米三氧化钨薄膜。本发明的方法具有工艺过程简单、操作方便等特点,制备的纳米三氧化钨薄膜具有纯度高、与基底结合牢固、不受尺寸限制及良好的光电性能等优点。

### 说明

一种纳米三氧化钨薄膜的制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种纳米三氧化钨薄膜制备方法,特别是涉及一种用于光催化或光电化学池的半导体电极的纳米三氧化钨薄膜的制备。背景技术

太阳能光电化学电池制氢(PEC)技术是基于太阳能和水,而这两种物质都是可再生的,PEC 技术没有副产品,不会给环境带来污染,而且 PEC 技术既可小规模应用,又可大规模开发。因此,该技术是直接利用太阳能制氢最具有吸引力的制氢途径。

组成光电极的半导体材料的性能决定了 PEC 的效率。由于半导体材料对太阳光有一定的选择性,同时它与液体的交界面上很容易发生腐蚀,从而降低了半导体的性能,所以研究开发低禁带宽度和高抗腐蚀性的半导体材料是目前 PEC 研究的重点。

与传统的二氧化钛、氧化锌半导体材料相比,三氧化钨具有较窄的禁带宽度(2.5eV),可吸收太阳光谱中波长大于 500nm 可见光的优势,且价格低廉,有良好的化学稳定性、无毒性、不发生光腐蚀等特点,是一种良好的太阳能应用半导体材料。目前常用的三氧化钨薄膜材料制备方法有:原子层沉积法(J.Amer.Chem.Soc., 2006, 128, 9638)、化学气相沉积法(J.Amer.Chem.Soc., 2006, 128, 1587;Chem.Mater., 2003, 15, 2786), Sol-Gel 法(J.Amer.Chem.Soc., 2001, 123, 10639)及电沉积法(Adv.Mater., 2003, 15, 1269)。基于原子层沉积法、化学气相沉积法及电沉积法发展起来的三氧化钨薄膜方法设备要求高,制备工艺复杂,成本高,且无法制备大面积的膜。溶胶凝胶法具有工艺简单,成本较低,可在大面积、任意形状的基底镀膜等优点。但以目前溶胶凝胶法的代表工艺:钨酸盐酸化法、钨酸盐离子交换法、氯化钨的醇化法,得到的前驱体溶胶无法长时间放置,容易转变为凝胶;另外这些方法前驱液都引入了杂质离子。如以钨酸钠为原料合成的前驱物制得的



三氧化钨薄膜, 碱金属离子的存在易使  $WO_3$  转变为  $M_2O_3$ , 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。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种纳米三氧化钨薄膜的制备方法, 其前驱液稳定, 可重复使用, 还具有简化生产工艺, 降低成本, 所得的产物纯度高、与基底结合牢固、不受尺寸限制及良好的光电性能等优点。

本发明是通过以下技术方案加以实现的

一种纳米三氧化钨薄膜制备方法, 包括前驱液制备、基底镀膜、高温煅烧, 其特征在于, 将浓度为 2wt-50wt% 水溶性多聚钨酸盐水溶液加入 10-50wt% 分散剂, 制得三氧化钨前驱液。

所述的多聚钨酸盐为  $[NH_4]_6W_7O_{24} \cdot 6H_2O$ 、 $[NH_4]_6[W_{12}O_{39}]$ 、 $[NH_4]_{10}H_2[W_{20}O_{71}]_6$  和  $[NH_4]_6H_2W_{12}O_{42} \cdot nH_2O$  的其中至少一种。[0009]所述的分散剂为聚乙二醇, 聚乙烯醇, 松油醇或聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙炔。[0010]所述的聚乙二醇的分子量包括 200-20000。

为了提高前驱液的稳定性, 能够长时间放置及反复使用, 在所述的水溶性多聚钨酸盐水溶液中可以加入不超过 20wt% 的改性剂。

所述的改性剂为柠檬酸, 聚乙二醇辛基苯基醚, 油酸或乙酰丙酮。

制备前驱液时, 加入各种原料后, 磁力持续搅拌 3-5h, 再在 70-90°C 水浴 1.5-3h, 得到透明的前驱液。

所述的镀膜基底为铝、不锈钢、玻璃、石墨或硅片。

本发明一种纳米三氧化钨薄膜及其制备方法具体包括以下过程:

1、前驱液配制: 将适量的水溶性多聚钨酸盐溶解于二次去离子水中, 再加入一定量的分散剂和改性剂, 磁力搅拌器持续搅拌, 再恒温静置, 得到前驱液。分散剂的作用是构成大量的网状交织结构, 在干燥、高温结晶过程中不易产生裂缝; 而改性剂的作用提高前驱液的稳定性, 另外在高温条件薄膜生长的过程中, 能防止纳米三氧化钨颗粒团聚, 导致薄膜脱落。

2、镀膜方法: 采用浸渍提拉法或旋涂法在待涂敷的基底上镀膜, 并在一定温度条件下干化。待镀膜的基底应先进行清洗等预处理。基底材质为铝、不锈钢、玻璃、石墨、硅片的其中一种。



3、焙烧方法: 基底镀膜干燥后, 放置于可程序控温的马弗炉高温焙烧。升温速率 1-1(TC/min, 焙烧温度 350-60(TC, 热处理 2-5h, 从而得到纳米三氧化钨薄膜。[0019]本发明得到的有益效果是: 1) 采用水溶性多聚钨酸盐为前驱体, 通过加入分散剂和改性剂, 最终的三氧化钨薄膜与基底牢固性很好, 不会出现脱落现象。此外, 前驱液保存 3 个月以上, 不会产生凝聚沉淀现象, 仍然保持稳定状态, 可以重复利用, 不仅操作简便, 也大大降低了制备成本; 2) 前驱液没有引入除 W 以外的金属元素, 特别是碱金属元素 (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>)。由于碱金属元素的存在, 容易导致生成钨青铜 MxW03(M 为碱金属), 影响 W03 的光催化活性和光电转化性能。而本发明采用的分散剂和改性剂完全是有机物, 高温容易氧化去除; 3) 采用此工艺制备的三氧化钨薄膜具有良好的光电性能: 在 60mW/cm<sup>2</sup> 光强的汞灯条件下, 1.5V 的偏压下达到 3.9mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度, 光电性能是比以钨粉溶于双氧水工艺制备 W03 高 2\_3 倍。

导电玻璃基底清洗: 将 FTO 导电玻璃放入 KOH 的异丙醇饱和溶液浸泡 24 小时; 用蒸馏水冲洗干净; 蒸馏水超声清洗 30 分钟; 丙酮超声清洗 30 分钟; 无水乙醇超声清洗 30 分钟; 二次去离子水超声清洗 30 分钟, 再冲洗 3 遍, N<sub>2</sub> 吹干备用。

称取 9.8g(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>W7024•6H<sub>2</sub>O 溶解于 20ml 二次去离子水中, 加入 5g 的聚乙二醇 I000, 磁力持续搅拌 4h, 再在 8(TC 水浴 2h, 得到透明的前驱液。

采用浸渍提拉法镀膜, 以 2cm/min 的速度将 FTO 导电玻璃从配好的前驱液中提拉出来, 静置 5min, 放入 70° C 的烘箱干燥 1h, 然后以 5° C/min 的升温速率升至 500° C, 保温 3h。打开炉门自然冷却至室温, 即可得到纳米三氧化钨薄膜。图 1, 图 7 分别为制得的纳米三氧化钨薄膜的 FESEM 图及 X 衍射图谱; 图 9 为 W03 薄膜的光电流电压响应曲线。

## 实施例 2

本实施例与实施例 1 相似, 不同之处在于: 步骤 2) 除了加入 5g 的聚乙二醇 1000, 另加入 2.5g 柠檬酸, 搅拌、水浴静置得到前驱液, 镀膜、煅烧, 即得到纳米三氧化钨薄膜。

## 实施例 3

本实施例与实施例 1 相似, 不同之处在于: 步骤 2) 称取 9.8g(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W120•nH<sub>2</sub>O 溶解于 20ml 二次去离子水中, 加入 10g 的聚乙二醇 400 和 2.5g 油酸, 搅拌、水浴静置得到前驱液, 镀膜、煅烧, 即得到纳米三氧化钨薄膜。

## 实施例 4

本实施例与实施例 1 相似, 不同之处在于: 步骤 2) 称取 4.9g[NH<sub>4</sub>]<sub>6</sub>[W12039]溶解于 20ml 二次去离子水中, 加入 5g 聚乙二醇 6000, 搅拌、水浴静置得到前驱液, 镀膜、煅烧, 即得到纳米三氧化钨薄膜。



#### 实施例 5

本实施例与实施例 1 相似, 不同之处在于: 步骤 2)称取 3.2g[NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶解于 20ml 二次去离子水中, 加入 2.5g 聚乙二醇 20000, 搅拌、水浴静置得到前驱液, 镀膜、煅烧, 即得到纳米三氧化钨薄膜。

#### 实施例 6

本实施例与实施例 1 相似, 不同之处在于: 步骤 3)的基底采用石墨基底。

最后所应说明的是: 以上实施例仅用以说明而非限制本发明的技术方案, 尽管参照上述对本发明进行了详细说明, 本领域的普通技术人员应当理解: 依然可以对本发明进行修改或者同等替换, 而不脱离本发明的精神和范围的任何修改或局部替换, 其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。