



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属

理论与技术前沿丛书
SERIES OF THEORETICAL AND TECHNOLOGICAL FRONTIERS OF
NONFERROUS METALS

氧化钨基纳米结构薄膜电极的 制备及光电性能

PREPARATION AND PHOTOELECTROCHEMICAL PERFORMANCE
OF TUNGSTEN OXIDE NANOSTRUCTURED PHOTOELECTRODES

李文章 李 洁 著
Li Wenzhang Li Jie



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目

NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

氧化钨基纳米结构薄膜电极 的制备及光电性能

PREPARATION AND PHOTOELECTROCHEMICAL PERFORMANCE
OF WO_3 NANOSTRUCTURED PHOTOELECTRODES

李文章 李洁 著

Li Wenzhang Lijie



中南大学出版社

www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

氧化钨基纳米结构薄膜电极的制备及光电性能/李文章,李洁著.
—长沙:中南大学出版社,2015.11
ISBN 978-7-5487-2071-3

I. 氧... II. ①李... ②李... III. 氧化钨-纳米材料-薄膜-电极-研究 IV. 0646.54

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 300286 号

氧化钨基纳米结构薄膜电极的制备及光电性能

李文章 李 洁 著

☐责任编辑 史海燕

☐责任印制 易建国

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

☐印 装 长沙鸿和印务有限公司

☐开 本 720×1000 1/16 ☐印张 8.5 ☐字数 166 千字

☐版 次 2015 年 11 月第 1 版 ☐印次 2015 年 11 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978-7-5487-2071-3

☐定 价 46.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

该书以介绍国内外用于光电化学分解水的半导体氧化物薄膜电极为基础,着重阐述纳米结构氧化钨薄膜的光电化学行为。作者通过采用纳米结构光电极有序构建、光电化学特性研究、光生电子-空穴传输模型建立、电极掺杂改性等途径建立和优化纳米结构氧化钨光电化学体系,着重研究了纳米结构氧化钨薄膜电极的制备工艺和相应的光电化学性能,并对其光电化学反应的机理进行了一定程度的探索。此外,研究了有序纳米结构的氧化钨材料进行掺杂改性,进一步提高有序氧化钨纳米材料的光电性能,拓展了其太阳能应用的潜能。

该书内容丰富、数据翔实、结构严谨、可读性强,可以作为材料科学和光电化学相关专业教学或参考用书,也可以供从事钨基材料研究、开发和生产的科技人员参考。

作者简介

About the Authors

李文章, 男, 1982 年 7 月生, 冶金物理化学博士, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事以钨、铝等有色金属为基础的新能源材料与器件研究工作, 在电催化及光电转化领域取得了一系列研究进展。先后主持承担国家自然科学基金、国家 863 子课题、湖南省自然科学基金、中央高校基本科研基金及中国博士后基金面上项目等多个项目。以第一作者及通讯作者在 *Journal of Physical Chemistry C*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, *Journal of Materials Chemistry*, *Electrochimica Acta*, *Journal Power Sources* 等国内外知名期刊发表论文 30 余篇, 申请专利 1 项。

李洁, 女, 1965 年 10 月生, 教授, 博士研究生导师, 中国有色金属学会冶金物理化学学术委员会委员, 2003—2004 年在英国牛津大学做访问学者, 教育部“新世纪优秀人才支持计划”, 获得省部级科技进步二等奖 1 项(排名第二), 省级自然科学奖一等奖 1 项(排名第四)。先后主持国家 863 项目 2 项, 国家自然科学基金项目 2 项, 湖南省重大科技攻关项目 1 项, 其中 2005 年主持的国家 863 项目“光解水用多金属的设计与制备技术”在科技部验收评估中获得优秀。长期从事冶金及材料物理化学研究, 多年来在湿法冶金及无机材料合成研究方法, 以及复杂体系结构与性能关系方面取得了一系列成果, 以第一或通讯作者在 *Journal of Physical Chemistry C*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, *Hydrometallurgy*, *Journal of Materials Chemistry*, *Electrochimica Acta* 等期刊发表论文 40 余篇, 申请及授权专利 10 余项。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委 员 (按姓氏笔画排序)

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张 懿	中国工程院院士	陈 景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周 廉	中国工程院院士	钟 掘	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

陈春阳(教授 中南大学党委常委、副校长)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东 王飞跃

委 员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 谭晓萍

陈灿华 胡业民 史海燕 刘 辉 谭 平

张 曦 周 颖 汪宜晔 易建国 唐立红

李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础，是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国，我国在有色金属研究领域，特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速，产量连年来居世界首位，有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时，有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出，对国外资源的依赖程度逐年增加，严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展，已探明的优质矿产资源接近枯竭，不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机，而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后，对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合有色金属科技图书的出版，对于提高我国有色金属工业的自主创新能力，促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用，确保我国有色金属产业的可持续发展，具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目，《有色金属理论与技术前沿丛书》计划出版 100 种图书，涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。《有色金属理论与技术前沿丛书》瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在《有色金属理论与技术前沿丛书》的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、科研院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2010年12月

前言

Foreword

光电化学技术以直接利用太阳能作为能量来驱动反应,已成为当前洁净能源生产和环境污染治理的重要手段。通过光电化学技术开发的清洁能源有效地利用了太阳光的能量,有望解决社会面临的能源短缺问题。然而,目前光电化学光阳极的催化材料主要为 TiO_2 、 ZnO 等宽禁带半导体氧化物,仍需要通过紫外光激发,无法充分利用太阳能;高性能光阳极材料制备工艺复杂、条件苛刻,难以实现工业化,且材料形貌的有序性有待于进一步提高;此外,光生电子在半导体光电极的传输过程和机理还有待进一步研究。

目前,主要从材料筛选、微纳设计和结构改性等方面对光电化学池阳极材料进行研究,一方面在提高电子传输性能的同时拓展其可见光响应范围,提高其综合光电性能;另一方面发展短流程低成本的氧化物薄膜制备方法,获得不同微纳结构的薄膜电极。此外,光生电子传输机制的研究对于阳极材料的设计及制备至关重要,深入分析薄膜电极在光电化学反应过程的电子传输机制是开发高性能光阳极材料的关键。

本书以光电化学分解水体系用氧化钨阳极材料为背景,采用光电化学方法结合显微组织的表征,从纳米结构光电极有序构建、光电化学特性研究、电极掺杂改性材料及光生电子-空穴传输模型建立等方面研究氧化钨薄膜电极的光电化学行为,目的在于提高其综合光电性能。全书分为6章,内容分别如下:第1章,介绍国内外氧化钨阳极材料在光电化学中的应用及其研究现状;第2章,介绍半导体氧化钨薄膜的制备及研究方法;第3章,研究了氧化钨薄膜聚合物前驱体制备方法及光电化学特性;第4章,研究了纳米孔状氧化钨薄膜的阳极制备工艺;第5章,针对氧化钨薄膜的光响应范围较窄的问题,通过氨气/氮气气氛热处

理对其进行掺杂改性；第6章，研究了两种纳米结构氧化钨薄膜电极的界面电荷转移动力学过程。

本书的出版得到了国家自然科学基金青年科学基金项目(编号: 51304253)和中国博士后科学基金面上资助项目(编号: 2012M511414)的支持, 在此一并表示感谢。

由于作者的学术水平有限, 本书难免存在一些不足或错误之处, 敬请广大同行专家批评指正。

目录

Contents

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 WO_3 的性质及晶体结构	2
1.2.1 WO_3 的基本性质	2
1.2.2 WO_3 的晶体结构	2
1.3 WO_3 纳米薄膜材料的制备方法	4
1.3.1 溅射法	4
1.3.2 溶胶-凝胶法	5
1.3.3 阳极氧化法	5
1.3.4 蒸发法	6
1.3.5 电化学沉积法	7
1.3.6 化学气相沉积法	7
1.4 WO_3 纳米材料在光电化学领域的研究进展	8
1.4.1 WO_3 纳米材料在光电化学领域中的应用	8
1.4.2 WO_3 光电化学反应体系的基本原理	10
1.4.3 WO_3 光电化学池体系的研究方法	12
1.5 提高 WO_3 光电化学性能的途径	13
1.5.1 改善材料结构	13
1.5.2 贵金属沉积	14
1.5.3 半导体耦合	15
1.5.4 离子掺杂	16
1.6 当前需要研究的内容	17
第 2 章 实验及测试方法	20
2.1 实验仪器和设备	20

2 / 氧化钨基纳米结构薄膜电极的制备及光电性能

2.2 实验试剂	21
2.2.1 实验试剂	21
2.2.2 镀膜衬底处理	22
2.3 结构表征及性能测试	23

第3章 聚合物前驱体法制备 WO_3 纳米薄膜及其光电化学性质

3.1 引言	26
3.2 实验部分	26
3.2.1 前驱体溶胶的制备	26
3.2.2 WO_3 薄膜的制备	27
3.2.3 WO_3 薄膜的表征	27
3.2.4 光电化学性质测试	27
3.3 结果与讨论	27
3.3.1 WO_3 纳米薄膜的结构与形貌表征	27
3.3.2 WO_3 聚合物前驱体溶胶合成的化学反应研究	31
3.3.3 WO_3 纳米薄膜的生长结晶过程	39
3.3.4 WO_3 纳米薄膜电极的光电化学性质	46
3.4 小结	59

第4章 自组装纳米孔状 WO_3 电极制备及其光电化学性质

4.1 引言	61
4.2 实验部分	62
4.2.1 自组装纳米孔状 WO_3 电极的制备	62
4.2.2 纳米孔状 WO_3 电极的表征	62
4.3 结果与讨论	62
4.3.1 阳极氧化工艺条件考察	62
4.3.2 自组装纳米孔状 WO_3 形成机制	70
4.3.3 纳米孔状 WO_3 结晶过程研究	72
4.3.4 自组装纳米孔状 WO_3 电极的光电化学性能	75
4.4 小结	82

第5章 氮掺杂自组装纳米孔状 WO_3 电极的制备及光电性能

5.1 引言	84
--------	----

5.2 实验部分	85
5.2.1 氮掺杂自组装纳米孔状 WO_3 电极的制备	85
5.2.2 氮掺杂纳米孔状 WO_3 电极的表征	85
5.3 结果与讨论	85
5.3.1 氮掺杂纳米孔状 WO_3 的组成及形貌	85
5.3.2 氮掺杂纳米孔状 WO_3 电极的光电化学性质	88
5.4 小结	94
第 6 章 纳米结构 WO_3 电极界面电荷转移动力学过程	96
6.1 引言	96
6.2 实验部分	97
6.2.1 纳米晶和自组装纳米孔状 WO_3 电极的制备	97
6.2.2 纳米结构 WO_3 电极的表征	97
6.3 结果与讨论	97
6.3.1 纳米结构 WO_3 电极表面形貌及光电性能	97
6.3.2 纳米结构 WO_3 电极界面电荷转移的动力学过程	99
6.4 小结	105
参考文献	106

第1章 绪论

1.1 引言

能源供应已成为现代工业社会的核心问题。社会经济发展及政治稳定离不开充裕能源的供应。随着世界化石能源供应的下降,对能源高效转换、保护及可再生能源技术的需求变得越来越迫切。据统计,美国2007年85%的能源消耗主要来自化石燃料,其中40%以上来自石油,而可再生能源只占6%左右。随着世界人口的增加,特别是对于发展中国家,对能源的需求日益增加,因此开发和利用新能源和可再生能源是必然的趋势。

作为一种可再生的纯净能源,太阳能具有多方面的优势^[1]:①太阳能资源丰富,能够可持续供应;②清洁安全,无任何环境污染物产生;③不受地理条件限制,具有良好的可推广性,因而是目前最为理想的可再生能源。

光电化学技术以直接利用太阳能作为能量来驱动反应,已成为当前洁净能源生产和环境污染治理的重要手段^[2]。通过光电化学技术开发的清洁能源有效地利用了太阳光的能量,这除了可以解决社会面临的能源短缺问题外,还能够降低目前大量使用化石燃料对环境的污染^[3,4]。此外,随着环境污染的日益严重,利用光电化学技术降解有机物已成为研究的热点^[5,6],其在环境污染治理方面将扮演极其重要的角色。目前研究较多的是半导体纳米材料,特别是纳米 TiO_2 的光电性质,其在光电化学领域扮演着重要的角色^[5,7,8]。但 TiO_2 也存在明显缺点,如禁带宽度较大(3.0~3.2 eV),仅可利用太阳光谱中5%的光等^[9-11]。

三氧化钨(WO_3)是一种间接带隙跃迁的半导体材料,其具有优良的光电化学特点,如电致变色^[12,13]、光致变色^[14,15]、气敏特性^[16,17]及优良的光催化特性^[18,19],被广泛地应用于电致和光致变色器件、气体传感器以及光催化剂等领域。与 TiO_2 相比, WO_3 的禁带宽度较窄(2.5~3.0 eV),相应的吸收波长为410~500 nm,在可见光条件下具有良好的光电响应性能,因此近几年来引起了许多研究小组的关注^[20-25]。

中国作为全球最大的钨产品生产国和出口国,目前的钨资源主要应用于硬质合金生产和钢铁冶金等领域,许多钨矿资源以初级产品的方式出口,大大地降低了产品的附加值^[26]。作为一种稳定的钨基氧化物,氧化钨是最重要的钨产品之

一。因此,开发出高效稳定的氧化钨半导体光电化学材料,不仅对于解决能源、污染问题具有重要的现实意义,也可为我国丰富钨资源的利用开辟新的途径。

1.2 WO₃ 的性质及晶体结构

1.2.1 WO₃ 的基本性质

作为典型的过渡金属元素,钨的外层电子结构为 $5d^46s^2$, 其特殊的电子排布方式使得钨元素在化合物中具有多种价态,主要包括 +2, +3, +4, +5 及 +6 等几种价态^[27]。因而,在钨的氧化物中钨常以多种价态形式存在,其中以 WO₃ 最为稳定。WO₃ 本质上是一种不溶于水和稀酸的酸酐,一般常见为黄色粉末,熔点为 1473℃,沸点约为 1700℃^[28]。

1.2.2 WO₃ 的晶体结构

WO₃ 是一种多晶型的化合物,常见的 n 型半导体,由于晶体结构复杂并呈现铁电性,其物理性质非常的特殊^[29, 30]。严格意义上的满足化学计量比的 WO₃ 晶体结构为钙钛矿结构,出现 A 阳离子的缺失,即畸变的 ABO₃ 形式钙钛矿结构^[31]。如图 1-1 所示,氧原子构成正八面体,一个钨原子位于此正八面体的中央。通常 WO₃ 中的氧并不满足严格的计量比,而是存在不同程度的氧缺位,因此一般以 WO_{3-x} 的形式来表示。

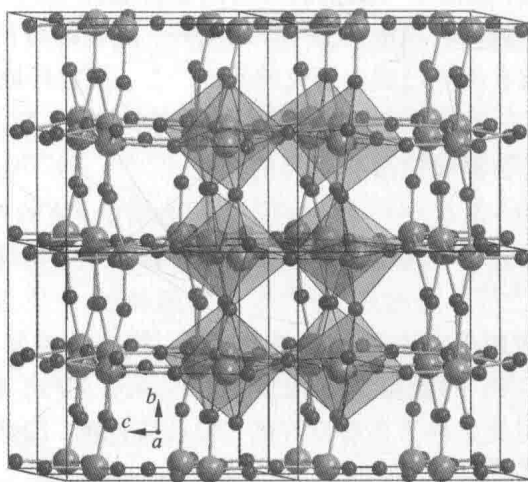


图 1-1 WO₃ 晶体结构示意图

Fig. 1-1 Schematic diagram of WO₃ Crystal structures

由于存在不同的氧缺位, WO_{3-x} 的晶体结构比较复杂。研究表明^[31, 32], 氧缺位数量的增加导致其在 WO_3 晶格内部分布更有规则, 并同时形成切变面。当 $x < 0.02$ 时, 切变面呈无规则状态分布于各个方向上; 当 $x > 0.02$ 时, 切变面逐渐向相互平行排列的趋势发展。切变面排列的有规则程度随 WO_{3-x} 的还原程度不断增加。理论上, 切变面的完全有序化将导致 $\text{W}_n\text{O}_{3n-1}$ 型的 Magneli 相的形成, 而 WO_3 是 Magneli 相在 n 趋于无穷大时的极端结构。

温度是影响 WO_3 的晶体结构主要因素之一^[30, 33, 34]。根据 Toshikazu 的研究^[35], 在 $-40 \sim 740^\circ\text{C}$ 的温度范围内, WO_3 至少发生 5 次晶体结构的转变。在低温条件下, WO_3 晶体结构为单斜(LT)晶型及三斜晶型。随着温度的上升, 将出现单斜晶型、正交晶型及正方晶型。而另外两个其他的四方晶型将出现在 900°C 以上。表 1-1 和表 1-2 列出了升温 and 降温过程 WO_3 的结构演变。随着近年来晶体结构研究方法的发展, 关于 WO_3 块体材料的晶相变化研究工作正逐步完善。综合 Tanisaki^[33] 和 Vogt^[30] 等的研究工作, WO_3 块体材料晶相变化的次序为: 单斜 $\text{Pc}(\varepsilon - \text{WO}_3)(233 \text{ K}) \rightarrow$ 三斜 $\text{P1}(\delta - \text{WO}_3)(298 \text{ K}) \rightarrow$ 单斜 $\text{P2}_1/\text{n}(\lambda - \text{WO}_3)(623 \text{ K}) \rightarrow$ 正交 $\text{Pbcn}(\beta - \text{WO}_3)(1023 \text{ K}) \rightarrow$ 四方 $\text{P4/ncc}(\alpha - \text{WO}_3)(1200 \text{ K}) \rightarrow \text{P4/nmm}$ 。

表 1-1 升温过程 WO_3 的相变温度Table 1-1 Phase transition temperature of WO_3 in temperature-rise period

温度/ $^\circ\text{C}$	< -25	$-25 \sim \text{室温}$	室温 ~ 330	$330 \sim 740$	> 740
晶相	低温单斜	三斜	单斜	正交	正方

表 1-2 降温过程 WO_3 的相变温度Table 1-2 Phase transition temperature of WO_3 in temperature-fall period

温度/ $^\circ\text{C}$	< -40	$-40 \sim -17$	$-17 \sim -285$	$285 \sim 710$	> 710
晶相	低温单斜	三斜	单斜	正交	正方

需要指出的是, WO_3 的每一个相变过程是在原有钨-氧八面体的基础上进行一定程度的调整和扭曲, 并未对原有的晶体结构进行重建。一般认为, 钨原子从八面体中心向其棱边的位移及氧八面体的畸变是导致 WO_3 产生相变的原因。Sleight 等^[36] 的研究发现, 对于畸变理想的 WO_3 正八面体, 单斜和三斜的 WO_3 除了在(010)的投影有所区别外, 二者的晶相结构相同。这两种结构 WO_3 的钨原子均以同样的方式从八面体中心位置向八面体的一个边位移。因此, 每一个钨原子