

柠檬酸对聚合物前驱体法制备 W03 薄膜光电性质的影响

摘要：以偏钨酸铵为钨源，柠檬酸为络合剂，聚乙二醇（PEG）为聚合物合成前驱体溶胶，并用浸渍提拉法在 FTO 导电玻璃上制备了 W03 薄膜，研究配位剂柠檬酸对聚合物前驱体法制备 W03 薄膜结构和光电性质的影响。采用 X 线衍射、拉曼光谱和场发射扫描电镜等手段研究薄膜的相组成及表面形貌，借助标准三电极体系进行了光电化学测试，并进一步讨论了柠檬酸对 W03 薄膜光电性能影响机理。结果表明：CA 和 W 摩尔比为 0，0.5，1.0 和 2.0 条件下薄膜表面颗粒平均尺寸分别为 60，80，110 和 115nm，500W 氙灯照射 1.2 V (vs Ag/AgCl) 偏压条件下，光电流密度分别为 2.4，3.2，3.4 和 3.5mA/cm²；柠檬酸的加入有效地改变了薄膜的表面形貌，较高的表面粗糙度和较大的颗粒使得 W03 薄膜电极有更好的光电性能。

关键词：柠檬酸；氧化钨；纳米薄膜；光电化学

近年来，多种半导体材料如 TiO₂，W03，SrTiO₃，CdS 和 ZnO 等被用作光阳极材料进行光电化学制氢研究[1-6]。三氧化钨（W03）是 1 种稳定、无毒和价格低廉的 n 型半导体材料，具有较小的禁带宽度和良好的可见光响应等特点，因此，在光催化和光电化学领域备受关注。目前制备 W03 薄膜的方法有：真空蒸发法[7]、溅射法[8]、溶胶-凝胶法[9-10]、阳极氧化法[11]及电沉积法[12-13]等。其中有的技术方法设备要求高，制备工艺复杂，成本昂贵，且无法制备大面积的膜。溶胶-凝胶法具有仪器简单，成本低，易大面积成膜等优点。典型的溶胶-凝胶法大致有钨酸盐酸化法、钨粉过氧化聚钨酸法、钨酸盐的离子交换法、钨的醇盐水解法和氯化钨的醇化法等几种类型。但是，其中有的工艺存在反应复杂、原料昂贵、溶胶稳定时间短等缺点。聚合物前驱体法也是溶胶-凝胶法的一种，其过程是在含水的金属盐溶液中加入水溶性聚合物，如聚乙烯醇、聚丙烯酸和聚乙二醇，由于它们都是阳离子配位有机聚合物，将大大改变原水前驱液的流变性能。然后金属离子将充当聚合物之间的交联剂，聚合链中的随机交联把水围在生长的三维网络中，使系统转变为溶胶[14]。由于没有复杂的反应，环境污染小。工艺简单和无需复杂的设备，该方法广泛应用于纳米粉体及薄膜材料的制备[15-17]。柠檬酸因具有三羧基结构，在前驱体溶胶合成过程中，可作为金属离子络合剂，对提高前驱体溶胶稳定时间和改变材料形貌具有显著作用[14]。李文章等利用聚合物前驱液法制备 W03 薄膜，并研究其光电化学性质[18]。为进一步提高其光电性能，本文作者依据前驱体制备工艺的特点，选用柠檬酸为络合剂，以偏钨酸铵为钨源，聚乙二醇（PEG）为聚合物合成了前驱体溶胶，在 FTO 导电玻璃基底制备 W03 薄膜，研究柠檬酸对前驱体溶胶及 W03 薄膜结构和光电性质的影响，并探讨其影响机理。