



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104752188 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201310746845. 0

C01B 3/04(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 12. 30

(71) 申请人 北京大学

地址 100871 北京市海淀区颐和园路 5 号北京大学

(72) 发明人 邹德春 傅永平 彭鸣 于潇
蔡欣 简蓉

(74) 专利代理机构 北京君尚知识产权代理事务
所(普通合伙) 11200

代理人 余长江

(51) Int. Cl.

H01L 21/302(2006. 01)

C01G 23/053(2006. 01)

C01G 19/02(2006. 01)

C01G 33/00(2006. 01)

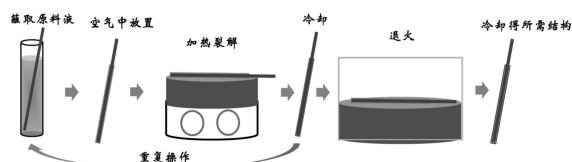
权利要求书1页 说明书7页 附图9页

(54) 发明名称

一种半导体金属氧化物的原位合成方法

(57) 摘要

本发明提供了一种半导体金属氧化物的原位合成方法,包括:在基底上涂覆一层液态金属醇氧化物 $M(OR)_y$ 或其溶液或 $TiCl_4$,置于空气中 10 秒以上,形成水解层;再将其置于高温热台上,在高于 $400^{\circ}C$ 温度下,在空气中煅烧 2 分钟以上,即得到半导体金属氧化物,其中,M 代表金属元素,R 代表烷基单元,OR 代表醇根阴离子;再通过 30-60 分钟的退火(退火温度 $400-500^{\circ}C$),即可以得到结晶性良好的半导体氧化物。相比于同体系的纳米颗粒材料,本发明制备的半导体金属氧化物结晶性更高,载流子迁移率更大。合成的材料非常有望在染料敏化太阳能电池、光解水制氢、光降解有机污染物及锂离子电池等领域得到广泛的应用。



1. 一种半导体金属氧化物的原位合成方法,包括如下步骤:

(1)在基底上涂覆一层液态金属醇化物 $M(OR)_y$ 或者金属醇化物 $M(OR)_y$ 溶液或者 $TiCl_4$,然后将所述基底置于空气中 10 秒以上形成水解层,其中,M 代表金属元素,R 代表烷基单元,OR 代表醇根阴离子,y 的取值范围是 4-5;

(2)将步骤(1)中所述基底置于高温热台上,在高于 400℃温度下,在空气中煅烧 2 分钟以上,即得到半导体金属氧化物;

(3)将步骤(2)中所述的半导体金属氧化物在 400-500℃温度下,退火 30 ~ 60min,即得到结晶性良好的半导体金属氧化物。

2. 如权利要求 1 所述的半导体金属氧化物的原位合成方法,其特征在于,步骤(1)中所述液态金属醇化物 $M(OR)_y$ 或者金属醇化物 $M(OR)_y$ 溶液中所述 M 为钛、锡和铌中的一种,所述 R 为乙基、丙基、异丙基、正丁基中的一种。

3. 如权利要求 1 所述的半导体金属氧化物的原位合成方法,其特征在于,步骤(1)中所述基底是金属基底或碳素基底。

4. 如权利要求 3 所述的半导体金属氧化物的原位合成方法,其特征在于,所述金属基底是金属薄片、金属网、金属棒或金属丝中的一种或几种。

5. 如权利要求 3 所述的半导体金属氧化物的原位合成方法,其特征在于,所述碳素基底是碳纤维、石墨烯纤维、碳纳米管纤维及其编织物中的一种或几种。

6. 如权利要求 5 所述的半导体金属氧化物的原位合成方法,其特征在于,所述碳纤维、石墨烯纤维、碳纳米管纤维及其编织物包含金属镀层,所述金属镀层厚度为 1nm-10 μm。

7. 如权利要求 1 所述的半导体金属氧化物的原位合成方法,其特征在于,步骤(1)中所述液态金属醇化物 $M(OR)_y$ 或者金属醇化物 $M(OR)_y$ 溶液或者 $TiCl_4$ 通过浸渍、滴涂、旋涂或者喷涂的方式涂覆在所述基底表面。

8. 如权利要求 1 所述的半导体金属氧化物的原位合成方法,其特征在于,所述金属醇化物 $M(OR)_y$ 溶液的溶剂为乙醇,异丙醇,丙酮、甲苯中的一种。

9. 如权利要求 1 所述的半导体金属氧化物的原位合成方法,其特征在于,步骤(2)中所述的半导体金属氧化物的厚度是 1-40 μm。

一种半导体金属氧化物的原位合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于金属氧化物的合成方法,涉及一种半导体氧化物的合成方法。尤其涉及二氧化钛、二氧化锡及五氧化二铌等半导体金属氧化物的原位合成。

背景技术

[0002] 半导体金属氧化物,如二氧化钛、二氧化锡及五氧化二铌等被大量应用于太阳能电池、电容器、光解水制氢和光降解有机污染物等绿色能源和环境保护领域。受客观需求的刺激,这些半导体金属氧化物微纳结构的合成受到广泛的关注。如专利 CN102641220A 公开了以两亲性三嵌段聚合物自组装胶束为模板制备均匀二氧化钛纳米颗粒的方法,但三嵌段聚合物的不易获得;又如专利 CN202323075U 和 CN101704511A 公开了电解金属钛途径获得二氧化钛纳米管阵列的方法,但耗时很长;专利 CN102145920A 和 CN102241414A 公开了水热法制备均匀二氧化钛纳米颗粒的方法,但涉及的操作过程较长;又如,专利 CN101462764 公开了以四氯化锡、三氯化铁和乙醇为原料、燃烧制备二氧化锡纳米棒的方法,温度超过 1000℃,且产物不可避免的包含铁杂质;专利 CN102774879A 公开了以氯化亚锡、草酸、聚乙二醇和乙醇为原料、采用化学沉淀法和热处理制备一维结构的二氧化锡,但产物是双相(四方相和正交相)共存的。

[0003] 综上所述,尽管单独一种半导体微纳结构的合成得以实现,但这些方法仍然存在原料构成复杂、合成步骤繁多、装置复杂、产物纯度或晶相纯度受限等问题,尚没有一种简单、直接和易行的方法适合于多种半导体氧化物的制备。更为重要的是,常规制备方法难以直接在特定基底上直接制备半导体层,不可避免的增加了后续的制备过程。

发明内容

[0004] 为解决上述问题,本发明提供一种适应于原位制备半导体金属氧化物的方法。具体技术方案如下:

[0005] 一种半导体金属氧化物的原位合成方法,包括:在基底上涂覆一层液态金属醇化物 $M(OR)_y$ 或者金属醇化物的溶液或者 $TiCl_4$,置于空气中 10 秒以上,形成水解层;再将其置于高温热台上,在高于 400℃ 温度下,在空气中煅烧 2 分钟以上,即得到半导体金属氧化物,其中, M 代表金属元素,如钛(Ti)、锡(Sn)和铌(Nb)等, R 代表烷基单元, OR 代表醇根阴离子, y 的取值范围是 4-5。通过控制重复涂覆的次数,即可得到所需量的产物;再通过 30 分钟-60 分钟的退火(退火温度 400-500℃),可以得到结晶性良好的半导体氧化物。

[0006] 进一步地,所述的基底负载的半导体氧化物层厚度不限,可以通过重复涂覆和加热步骤来调控,一般为 1-40 μm 。

[0007] 进一步地,所述的基底是熔点高于 500℃ 的金属基底或碳素基底。考虑到染料敏化太阳能电池和光解水制氢装置的结构特点,也为简化半导体氧化物薄层的制备工艺和流程,半导体金属氧化物最好原位制备在导电基底上,因此优选的基底为熔点在 500℃ 以上的金属基底或碳素基底。基底的熔点要与制备半导体金属氧化物的反应温度相适应,即保证

基底在制备半导体金属氧化物的反应温度下没有明显的物理变化或化学变化。

[0008] 进一步地,上述金属基底是金属薄片、金属网、金属棒或金属丝中的一种或几种;

[0009] 进一步地,上述的碳素基底是碳纤维、石墨烯纤维、碳纳米管纤维及其编织物中的一种或几种。

[0010] 进一步地,上述碳纤维、石墨烯纤维、碳纳米管纤维及其编织物包含金属镀层。金属镀层的厚度不限,一般为 1nm-10 μm;成分不限,如钛、铁、金、铂等,作用为提高碳素基底的导电性。

[0011] 进一步地,所述液态金属醇化物 $M(OR)_y$ 或者 $M(OR)_y$ 溶液或者 $TiCl_4$ 通过浸渍、滴涂、旋涂或者喷涂的方式涂覆在所述基底表面,实现原位制备。

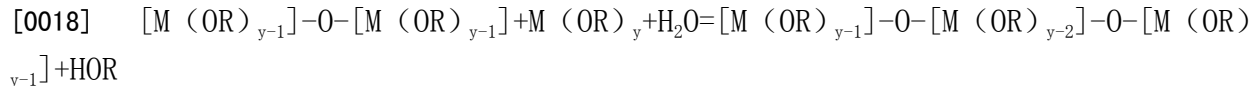
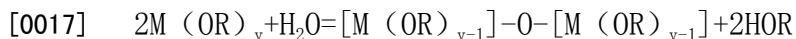
[0012] 进一步地,所述液态金属醇化物 $M(OR)_y$ 或者 $M(OR)_y$ 溶液或者 $TiCl_4$ 中,M 主要包括 Ti、Sn、和 Nb 中的一种或多种;R 为烷基,如乙基($-CH_2CH_3$)、异丙基($[-CH_2(CH_3)]_2$)、正丁基($-CH_2CH_2CH_2CH_3$),但不限于此,其中异丙基为优选。

[0013] 进一步地,步骤(1)中所述液态金属醇化物 $M(OR)_y$ 或者金属醇化物溶液或者 $TiCl_4$ 在所述基底上形成的液膜厚度是 10nm-30 μm。

[0014] 进一步地,所述金属醇化物 $M(OR)_y$ 溶液的溶剂可以为乙醇,异丙醇,丙酮、甲苯,但不限于此。

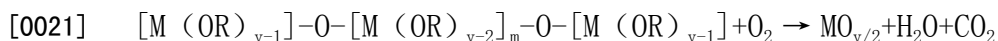
[0015] 该合成方法涉及到的典型转化过程如下:

[0016] 1、基底材料表面吸附的部分金属醇化物 $M(OR)_y$ 溶液或者金属醇化物 $M(OR)_y$ 溶液和空气中的水蒸汽发生部分水解:



[0019];

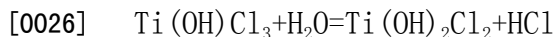
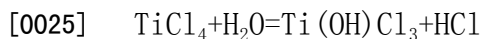
[0020] 水解交联的金属醇化物在空气中发生分解,有机物和氧气反应生成二氧化碳和水,金属以空气中稳定金属氧化物形式存在



[0022] 未发生水解的金属醇化物 $M(OR)_y$ 部分气化流失,部分直接发生分解: $M(OR)_y + O_2 \rightarrow MO_{y/2} + H_2O + CO_2$;

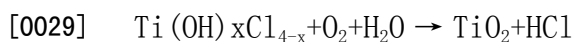
[0023] 其中,分解过程中产生的气体,有利于形成多孔的结构。

[0024] 2、基底材料表面吸附的 $TiCl_4$ 发生的过程与上述过程相似,先和空气中的水蒸汽发生部分水解,流失的部分为 HCl,如下所示:

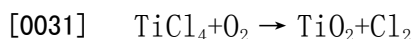


[0027];

[0028] 中间体在空气中受热发生分解,生成金属氧化物:



[0030] 未发生水解的 $TiCl_4$ 部分气化流失,部分直接发生热分解:



[0032] 其中,分解过程中产生的气体,有利于形成多孔的结构。

[0033] 本发明提供了一种廉价、一步法、合成周期短及易大规模制备高性能半导体金属氧化物的合成方法,同时该方法适用于一系列半导体金属氧化物的原位合成。相比于同体系的纳米颗粒材料,本发明制备的半导体金属氧化物结晶性更高,载流子迁移率更大。这些合成的材料非常有望在染料敏化太阳能电池、光解水制氢、光降解有机污染物及锂离子电池等领域得到广泛的应用。

附图说明

- [0034] 图 1 为金属丝上原位制备半导体金属氧化物的操作过程图；
- [0035] 图 2 (a) 和 (b) 分别为二氧化钛 Ti 和 O 元素的 X 射线光电子能谱图 (XPS)；
- [0036] 图 3 为二氧化钛的 X 射线衍射图 (XRD)；
- [0037] 图 4 (a) 和 (b) 为二氧化钛的扫描电子显微镜 (SEM) 相片；
- [0038] 图 5 为二氧化钛的孔径分布图和低温氮气吸附脱附实验图；
- [0039] 图 6 为基于不同二氧化钛层厚度的染料敏化太阳能电池的电流电压曲线；
- [0040] 图 7 为以四氯化钛 (TiCl_4) 为原料制备的二氧化钛的 X 射线衍射图 (XRD)；
- [0041] 图 8 (a) 和 (b) 分别为二氧化锡样品 Sn 元素和 O 元素的 X 射线光电子能谱图 (XPS)；
- [0042] 图 9 为二氧化锡样品的 X 射线衍射图 (XRD)；
- [0043] 图 10 (a) 和 (b) 为二氧化锡样品的扫描电子显微镜 (SEM) 相片；
- [0044] 图 11 为二氧化锡样品的孔径分布图和低温氮气吸附脱附实验图；
- [0045] 图 12 (a) 和 (b) 为不同放大倍数下的二氧化锡 - 二氧化钛双层结构的扫描电子显微镜 (SEM) 相片；
- [0046] 图 13 为基于二氧化锡 - 二氧化钛双层结构的染料敏化太阳能电池的电压电流输出曲线；
- [0047] 图 14 (a) 和 (b) 为不同放大倍数下的五氧化二铌的扫描电子显微镜 (SEM) 相片；
- [0048] 图 15 (a) - (d) 为不同基底上样品的扫描电子显微镜 (SEM) 相片；
- [0049] 图 16 (a) 和 (b) 为钛片和不锈钢网上样品的扫描电子显微镜 (SEM) 相片；
- [0050] 图 17 (a) 和 (b) 为钛网上样品的扫描电子显微镜 (SEM) 相片。

具体实施方式

[0051] 下面以典型的半导体氧化物制备为例介绍本发明的具体实施实例。

[0052] 具体实施例 1、以钛酸异丙酯 ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) 为原料制备二氧化钛 (例 1 中原料为液态钛酸异丙酯,不涉及溶液)

[0053] 以干净的钛丝 (长度为 10cm、直径为 $250\ \mu\text{m}$) 作为基底,原位制备半导体金属氧化物的操作过程如图 1 所示。将钛丝浸入到液态钛酸异丙酯中,钛丝表面吸附一层薄薄的钛酸异丙酯液膜。在空气中停留片刻 (10 秒以上),使钛酸异丙酯和空气中的微量水接触后发生水解;然后,将钛丝置于 450°C 的热台上煅烧 3 分钟;冷却后重复上述步骤,直到形成二氧化钛产物的薄膜厚度介于 $1\sim 40\ \mu\text{m}$ 为止;将负载二氧化钛的钛丝置于 450°C 的马弗炉中退火 30 分钟,冷却后即可。

[0054] 图 2 (a) 和 (b) 是本实施例制备的样品的 X 射线光电子能谱图 (XPS),根据比对,证

明我们所制备的样品确实为二氧化钛。图 3 是本实施例制备的样品的 X 射线衍射图(XRD)，图中的相应的衍射峰进一步证明合成的样品为二氧化钛，而且晶型是锐钛矿型晶型。图 4 是本实施例制备的样品的扫描电子显微镜相片，里面的二氧化钛主要呈块状，结晶度高，从而具有更高的载流子迁移率。图 5 是本实施例制备的样品的孔径分布图和低温氮气吸附脱附实验图，由此得到其比表面积为 $23.8\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径大小为 9nm 。

[0055] 在此基础上，我们将钛丝负载的二氧化钛结构用 N719 溶液敏化，并根据文献(Physical chemistrychemicalphysics, 2011, 13, 10076-10083. 该文献仅涉及二氧化钛胶体制备光阳极，与本专利内容无关，此处主要参考其太阳能电池的组装方法。)制备纤维状的染料敏化太阳能电池。本专利提供的原位制备方法使得太阳能电池电极的制备过程大大简化，时间也大大缩短。控制半导体氧化物膜层厚度由 $2\mu\text{m}$ 增加到 $25\mu\text{m}$ ，太阳能电池的光电转化效率由 1.2% 增加到 5.3%，对应的电流电压曲线如图 6 所示。

[0056] 具体实施例 2、以钛酸异丙酯($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)的乙醇溶液为原料制备二氧化钛

[0057] 以干净的钛丝(长度为 4.2cm 、直径为 $250\mu\text{m}$)作为基底，原位制备半导体金属氧化物的操作过程如图 1 所示。将钛丝浸渍到钛酸异丙酯的乙醇溶液($v/v:70\%$)中，钛丝表面吸附一层薄薄的钛酸异丙酯溶液液膜。在空气中停留 10s，使钛酸异丙酯和空气中的微量水接触后发生水解；然后，将钛丝置于 400°C 的热台上煅烧 3 分钟；冷却后重复上述步骤，直至形成的产物二氧化钛薄膜的厚度为 $25\mu\text{m}$ 为止；然后将负载二氧化钛的钛丝置于 500°C 的马弗炉中退火 45 分钟，冷却后即可。

[0058] 我们将钛丝负载的二氧化钛结构制备成染料敏化太阳能电池(同实施例 1)，其性能参数如表 1 所列。

[0059] 具体实施例 3、以钛酸异丙酯($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)的丙酮溶液为原料制备二氧化钛

[0060] 与具体实施例 2 制备过程大致相同，区别在于：

[0061] 钛酸异丙酯溶液通过滴涂方式涂覆在基底表面，并在空气中停留 60s；

[0062] 钛酸异丙酯溶液的溶剂是丙酮；

[0063] 制备的产物二氧化钛薄膜厚度为 $15\mu\text{m}$ 时才开始退火。

[0064] 具体实施例 4、以钛酸异丙酯($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)丙酮溶液为原料制备二氧化钛

[0065] 与具体实施例 2 制备过程大致相同，区别在于：

[0066] 钛酸异丙酯溶液通过旋涂方式涂覆在基底表面，并在空气中停留 600s；

[0067] 钛酸异丙酯溶液的溶剂是丙酮；

[0068] 制备的产物二氧化钛薄膜厚度为 $25\mu\text{m}$ 时才开始退火。

[0069] 具体实施例 5、以钛酸异丙酯($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)的甲苯溶液为原料制备二氧化钛

[0070] 与具体实施例 2 制备过程大致相同，区别在于：

[0071] 钛酸异丙酯溶液通过喷涂方式涂覆在基底表面；

[0072] 钛酸异丙酯溶液的溶剂是甲苯；

[0073] 制备的产物二氧化钛薄膜的厚度为 $25\mu\text{m}$ 时才开始退火。

[0074] 具体实施例 6、以钛酸异丙酯($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)的异丙醇溶液为原料制备二氧化钛

[0075] 与具体实施例 2 制备过程大致相同，区别在于：

[0076] 钛酸异丙酯溶液的溶剂是异丙醇；

[0077] 制备的产物二氧化钛薄膜厚度为 $17\mu\text{m}$ 时才开始退火。

[0078] 将具体实施例 2 ~ 6 二氧化钛包覆的钛丝制成染料敏化太阳能电池,其光电转换效率为 2.7%-4.1%,其性能参数如表 1 所示。由上述结果可知,钛酸异丙酯的各种溶液,无论溶剂是亲水性的还是疏水性的,都可以实现原位制备二氧化钛层,并用于制备太阳能电池。这也说明本发明所公开的制备方法具有非常广的溶剂适用性。

[0079] 表 1 基于不同溶剂环境下制备的二氧化钛的染料敏化太阳能电池的性能参数
[0080]

	溶剂	膜厚 (μm)	Voc(V))	Jsc(mA/cm ²)	FF	$\eta(\%)$
具体实施例 2	乙醇	25	0.648	5.54	0.75	2.69
具体实施例 3	丙酮	15	0.670	5.80	0.70	2.72
具体实施例 4	丙酮	25	0.672	8.53	0.67	3.84
具体实施例 5	甲苯	20	0.662	9.54	0.66	4.17
具体实施例 6	异丙醇	17	0.696	8.18	0.72	4.10

[0081] 具体实施例 7、以四氯化钛(TiCl_4)为原料制备二氧化钛

[0082] 采用长度为 10cm、直径为 $800\mu\text{m}$ 的钛丝作为基底,先将其表面用砂纸打磨抛光,去离子冲洗干净;再将钛丝浸入到液态四氯化钛中。由于表面张力,钛丝表面会吸附一层薄薄的钛酸异丙酯液膜,取出后放置于空气中 360s 使之充分水解;然后,将钛丝置于 800°C 的热台上煅烧 2 分钟;最后,不断重复上述步骤,直至二氧化钛膜层厚度为 $40\mu\text{m}$ 。将产物从钛丝上刮下,最后在 450°C 退火 30 分钟,产物为白色固体。图 7 是本实施例制备的样品的 X 射线衍射图(XRD),证明我们制备的样品确实为二氧化钛。当然,与实施例 1 相似,直接将产物负载在钛丝上,控制膜厚为 $10\text{--}25\mu\text{m}$,可以进一步制备太阳能电池。

[0083] 实施例 8、以锡酸异丙酯($\text{Sn}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)的异丙醇溶液为原料制备二氧化钛

[0084] 将经过砂纸抛光的钛丝(直径为 $800\mu\text{m}$)浸入锡酸异丙酯($\text{Sn}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)的异丙醇溶液(w/v:10%),取出后置于空气中 1200s;将钛丝置于 400°C 的热台上中加热 20 分钟;不断重复上述步骤,直至得到的二氧化锡半导体膜层厚度达到 $1\mu\text{m}$ 。最后在 450°C 退火 60 分钟,产物为浅灰色固体。

[0085] 图 8 是本具体实施例的产物的 X 射线光电子能谱图(XPS),证明我们制备的样品为确实为二氧化锡。图 9 是本实施例所制备的样品的 X 射线衍射图(XRD),图中的相应的衍射峰进一步证明合成的样品为二氧化锡,而且晶型是金红石。图 10 是本实施例制备的样品的扫描电子显微镜(SEM)相片,钛丝上的二氧化锡产物主要呈块状,微观尺度上由大量均匀的纳米粒子($10\text{--}20\text{nm}$)构成。图 11 是二氧化锡产物的孔径分布图和低温氮气吸附脱附实验图,其 BET 比表面积为 $38.2\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径大小为 5.4nm 。

[0086] 实施例 9、以钛酸异丙酯($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)和锡酸异丙酯($\text{Sn}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)的异丙醇溶液为原料制备二氧化锡-二氧化钛双层结构

[0087] 将经过砂纸抛光的钛丝浸入锡酸异丙酯($\text{Sn}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)的异丙醇溶液(w/v:10%),取出后置于空气中 2400s;将钛丝置于 400°C 的热台上中加热 2 分钟;不断重复上述步骤,直至得到所需的二氧化锡层厚度为 $3\mu\text{m}$ 。再将负载二氧化锡的钛丝浸入钛酸异丙

酯($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$),取出后置于空气中片刻;将钛丝置于 400°C 的热台上中加热3分钟;不断重复上述步骤,直至得到二氧化钛层厚度大于 $2\mu\text{m}$ 。最后在 450°C 退火30分钟,得到半导体双层结构。

[0088] 图12是不同放大倍数下的二氧化锡-二氧化钛双层结构的扫描电子显微镜(SEM)相片。从图中形貌可以清楚的区分两种金属氧化物半导体层,靠近钛基底的内层由二氧化锡纳米粒子构成,外层由致密的二氧化钛多孔层构成,且两种半导体层紧密接触。基于二氧化锡-二氧化钛双层结构的染料敏化太阳能电池的典型电压电流输出曲线如图13所示。在保持二氧化锡厚度为 $3\mu\text{m}$ 的条件下,二氧化钛层的厚度依次为7、17和 $22\mu\text{m}$,总厚度分别为10、20和 $25\mu\text{m}$,对应电池的光电转换效率依次为1.85%、3.66%和4.74%。

[0089] 实施例10、以铌酸异丙酯($\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$)为原料制备五氧化二铌

[0090] 将经过砂纸抛光的钛棒浸入锡酸异丙酯($\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$),取出后置于空气中片刻;将钛丝置于 400°C 的热台上中加热10分钟;不断重复上述步骤,直至得到的氧化铌半导体膜层厚度大于 $1\mu\text{m}$ 。图14是不同放大倍数下样品的扫描电子显微镜(SEM)相片,钛丝上的五氧化二铌产物呈多孔块状,微观尺度上由大量不同大小的纳米粒子构成。

[0091] 具体实施例1、8和10原位合成了不同类型半导体氧化物,说明不同金属醇化物据适用于这种制备方法,即本专利公开的方法在原料的选择上具有很大的自由度。

[0092] 实施例11、以钛酸异丙酯($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)为原料在不同基底上制备二氧化钛

[0093] 以干净的碳纤维、成股不锈钢丝、细钛丝(直径为 $250\mu\text{m}$)和粗钛丝(直径为 $800\mu\text{m}$)作为基底,原位制备半导体金属氧化物的操作过程如图1所示。将基底浸入到钛酸异丙酯中,基底表面吸附一层薄薄的钛酸异丙酯液膜,在空气中停留半分钟,钛酸异丙酯和空气中的微量水接触后发生水解;然后,将基底置于 450°C 的热台上煅烧3分钟;冷却后重复上述步骤,直至得到二氧化钛薄膜厚度大于 $10\mu\text{m}$ 。将负载二氧化钛的钛丝置于 450°C 的马弗炉中退火60分钟,冷却后即可。

[0094] 图15是不同基底上样品的扫描电子显微镜相片,a-d分别以碳纤维、成股不锈钢丝、细钛丝(直径为 $250\mu\text{m}$)和粗钛丝(直径为 $800\mu\text{m}$)作为基底。不同基底上二氧化钛呈块状分布,与基底形成良好接触,说明这种制备方法适用于不同材质、不同大小的基底。

[0095] 具体实施例12、以钛酸正丁酯($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$)为原料制备二氧化钛

[0096] 将钛酸正丁酯滴涂到干净的钛片($3\text{cm}\times 3\text{cm}$)和不锈钢网($3\text{cm}\times 3\text{cm}$)上,形成一层液膜,在空气中停留3分钟,使钛酸正丁酯和空气中的微量水接触后发生水解;然后,将钛片和钛网置于 1000°C 的热台上煅烧2分钟;冷却后重复上述步骤,二氧化钛薄膜厚度为 $30\text{--}40\mu\text{m}$ 。置于 400°C 的马弗炉中退火45分钟,冷却后即可。

[0097] 图16是不同基底上样品的扫描电子显微镜相片,a、b分别以钛片和不锈钢网作为基底,不同基底上二氧化钛与基底结合牢固,进一步说明这种制备方法也适用于金属片和金属网基底。

[0098] 具体实施例13、以钛酸乙酯($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$)为原料在钛网上制备二氧化钛

[0099] 将钛酸乙酯滴涂到干净的钛网($3\text{cm}\times 3\text{cm}$)上,形成一层液膜,在空气中2分钟,使钛酸正丁酯和空气中的微量水接触后发生水解;然后,将钛片和钛网置于 400°C 的热台上煅烧4分钟;冷却后重复上述步骤,直到二氧化钛薄膜厚度大于 $5\mu\text{m}$ 。置于 450°C 的马弗炉中退火45分钟,冷却后即可。

[0100] 图 17 是钛网基底上样品的扫描电子显微镜相片,a、b 分别为不同的放大倍数。所得二氧化钛呈块状分布,与基底形成良好接触,说明这种制备方法也适用于钛网基底。

[0101] 具体实施例 1、12 和 13 都在基底上原位合成了半导体氧化物,说明不同烷基基团不影响薄层的制备,原料的选择性具有很大的自由度。同时,具体实施例 11、12 和 13 在不同基底上得到了半导体氧化物层,进一步说明本专利公开的原位制备方法适用于广泛的基底类型。

[0102] 具体实施例 14

[0103] 具体实施例 14 与具体实施例 13 大致相同,区别仅仅在于:

[0104] 所用基底是碳纤维基底。

[0105] 具体实施例 15

[0106] 具体实施例 15 与具体实施例 13 大致相同,区别仅仅在于:

[0107] 所用基底是石墨烯纤维基底,石墨烯纤维上包含一层金属钛涂层,其厚度是 1nm。

[0108] 具体实施例 16

[0109] 具体实施例 16 与具体实施例 13 大致相同,区别仅仅在于:

[0110] 所用基底是碳纳米管纤维基底,碳纳米管纤维上包含一层金属铁涂层,其厚度是 10 μm 。

[0111] 具体实施例 17

[0112] 具体实施例 17 与具体实施例 13 大致相同,区别仅仅在于:

[0113] 所用基底是碳纳米管纤维及其编织物,碳纳米管纤维及其编织物上包含一层铂金涂层,其厚度是 5 μm 。

[0114] 综上所述,本发明公开了一种半导体氧化物的原位合成方法。上面描述的应用场景和实施例,并非用于限定本发明,任何本领域技术人员,在不脱离本发明的精神和范围内,可做各种的更动和润饰,因此本发明的保护范围视权利要求范围所界定。

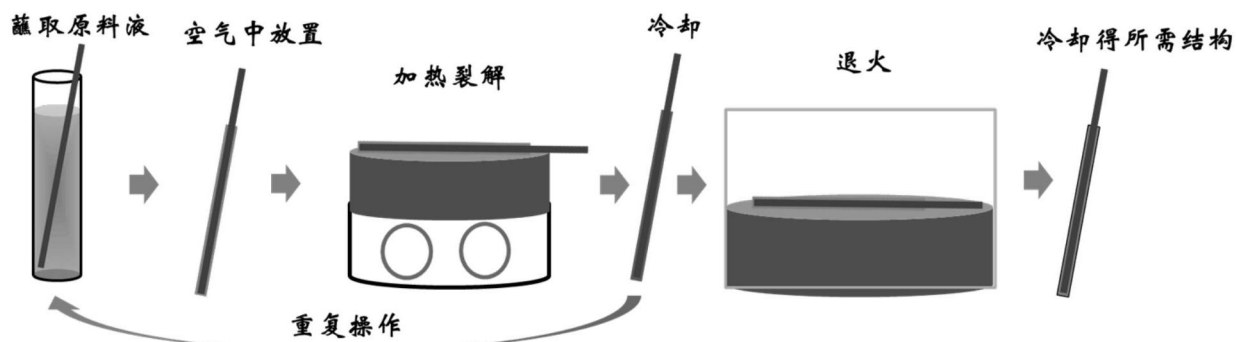
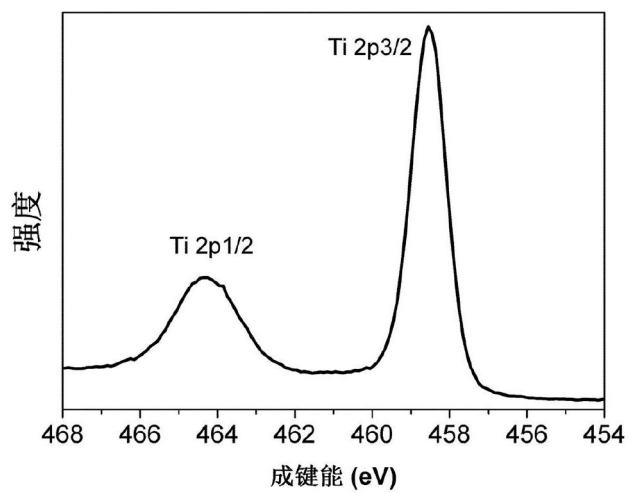
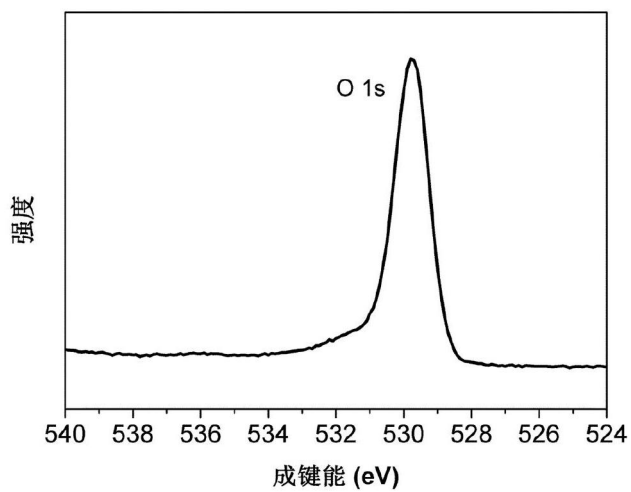


图 1



(a)



(b)

图 2

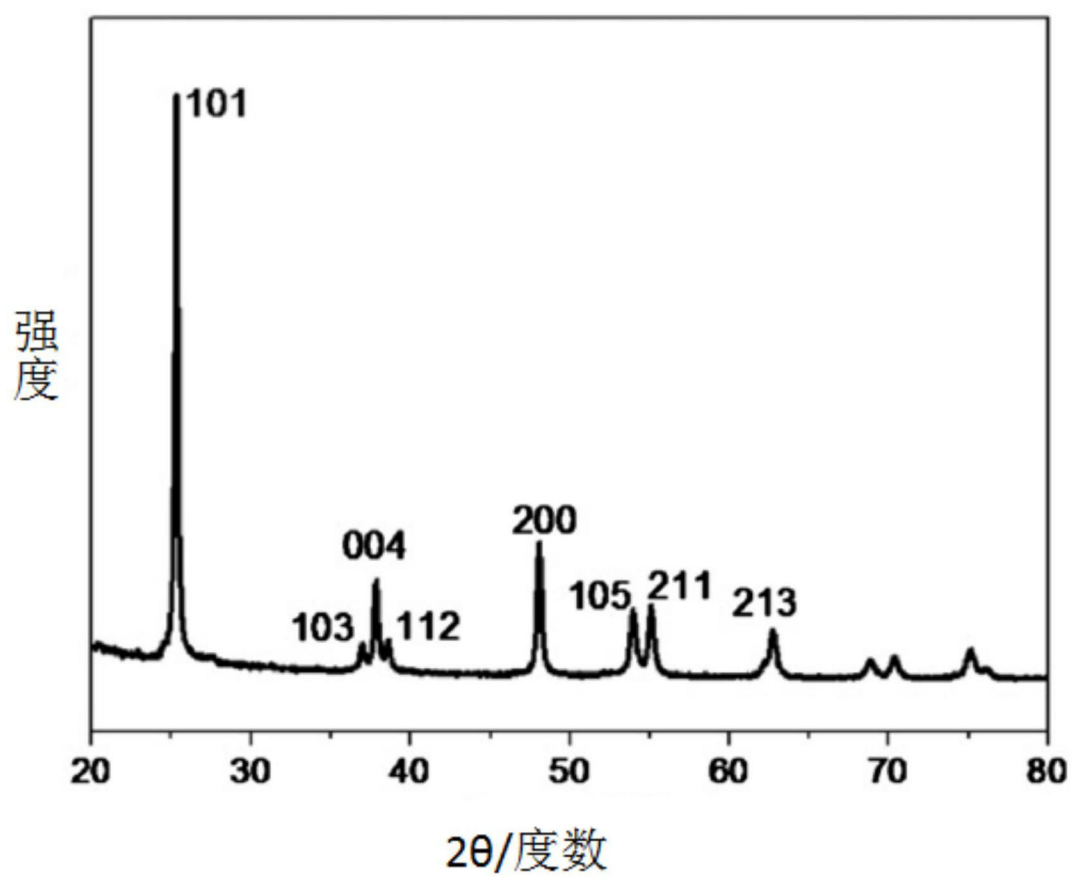


图 3

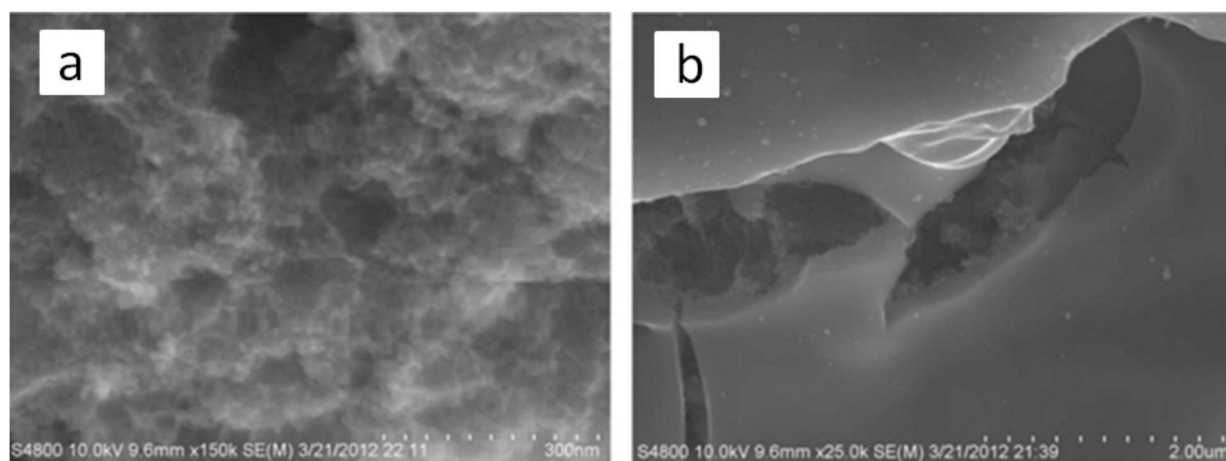


图 4

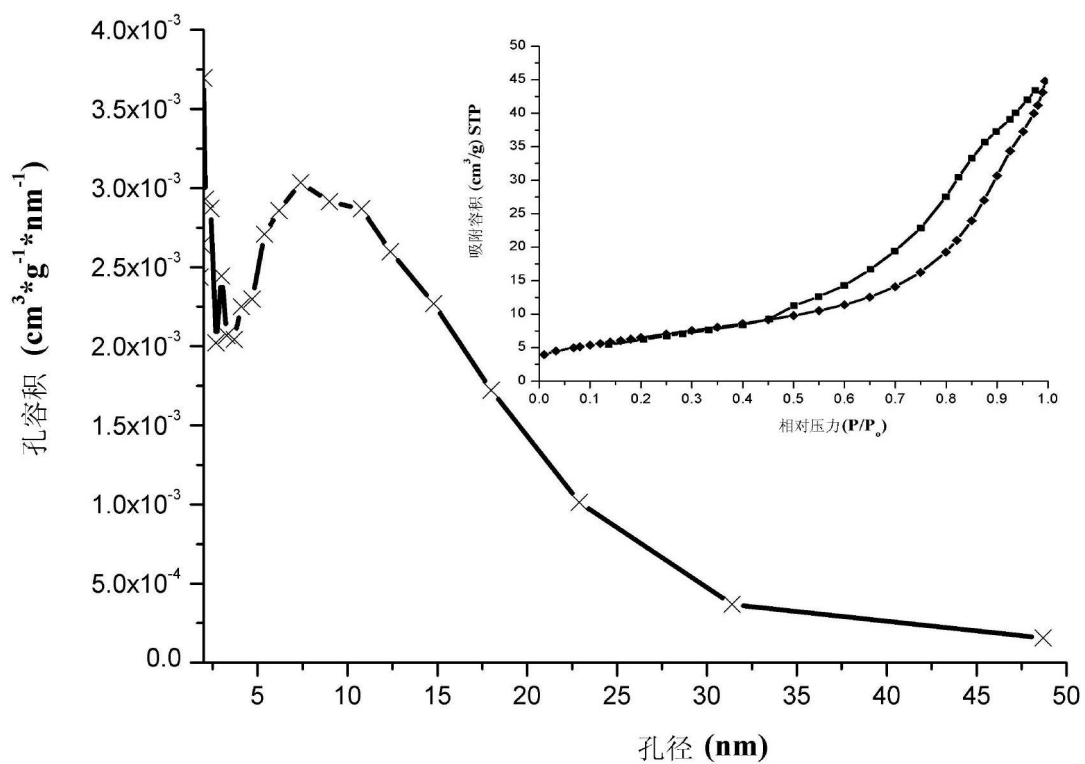


图 5

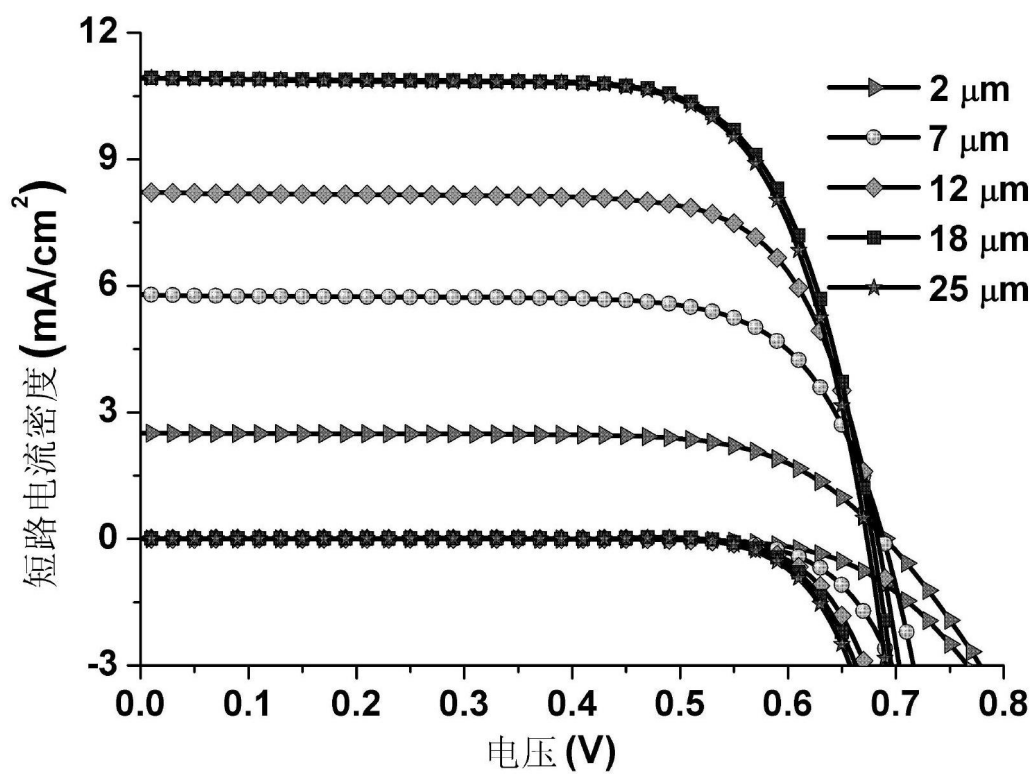


图 6

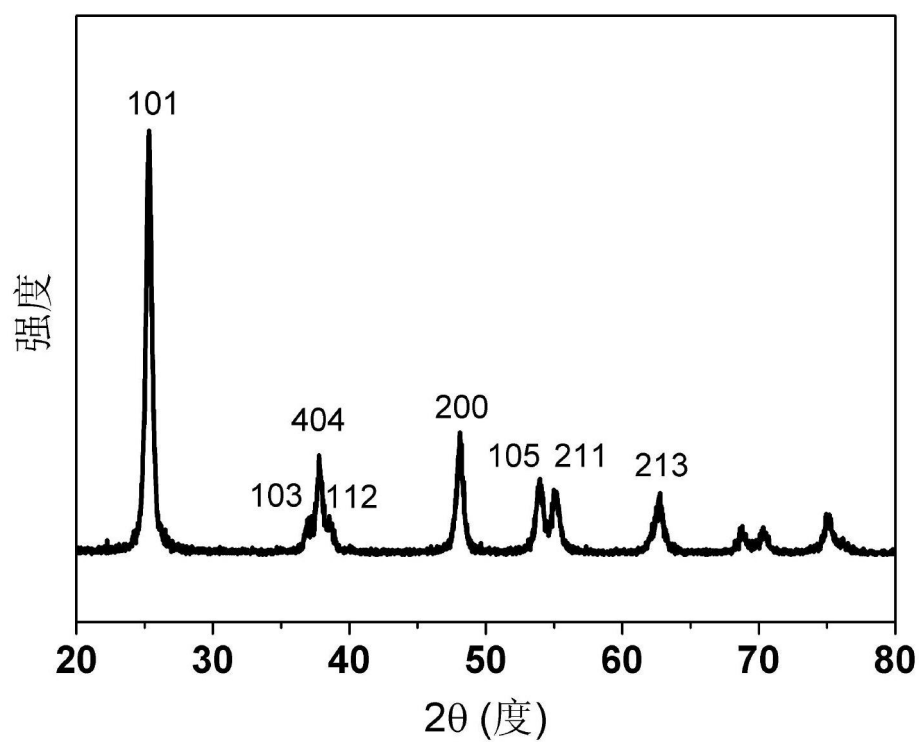


图 7

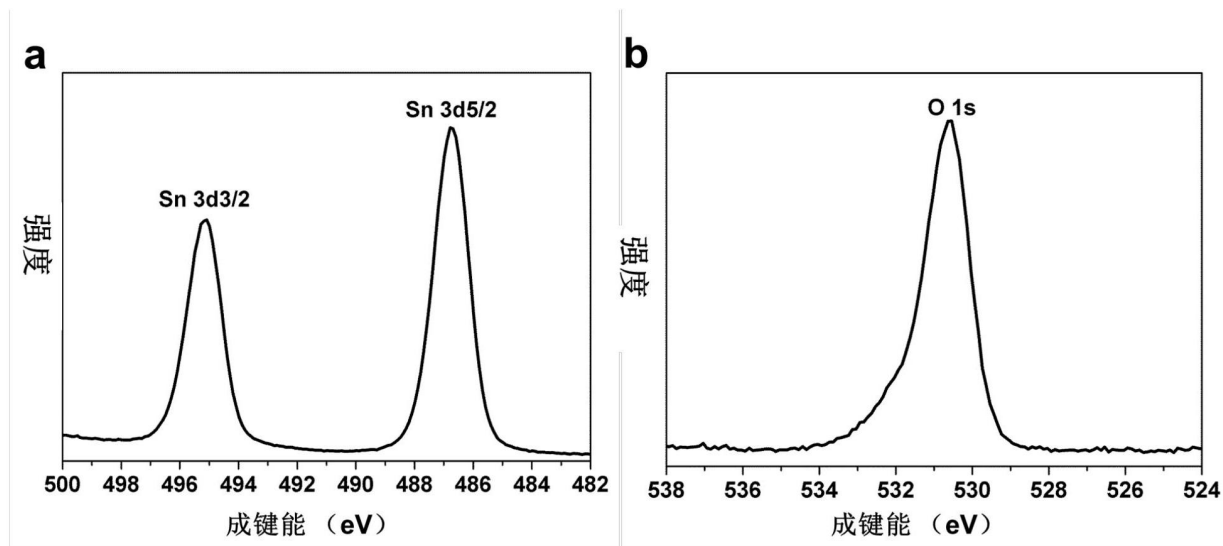


图 8

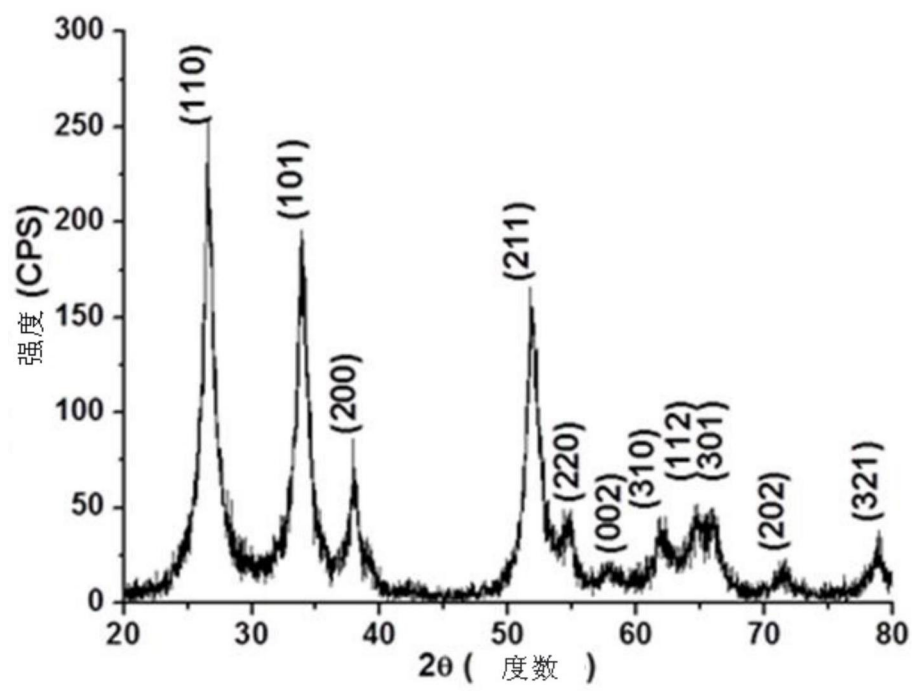


图 9

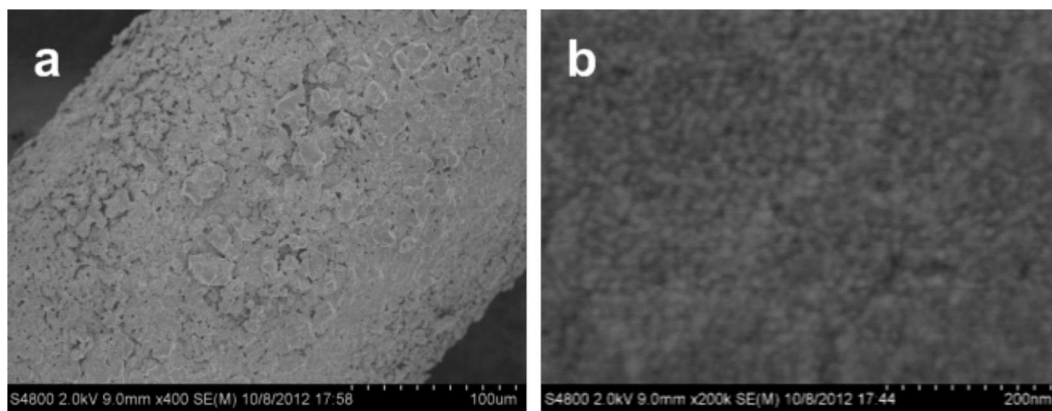


图 10

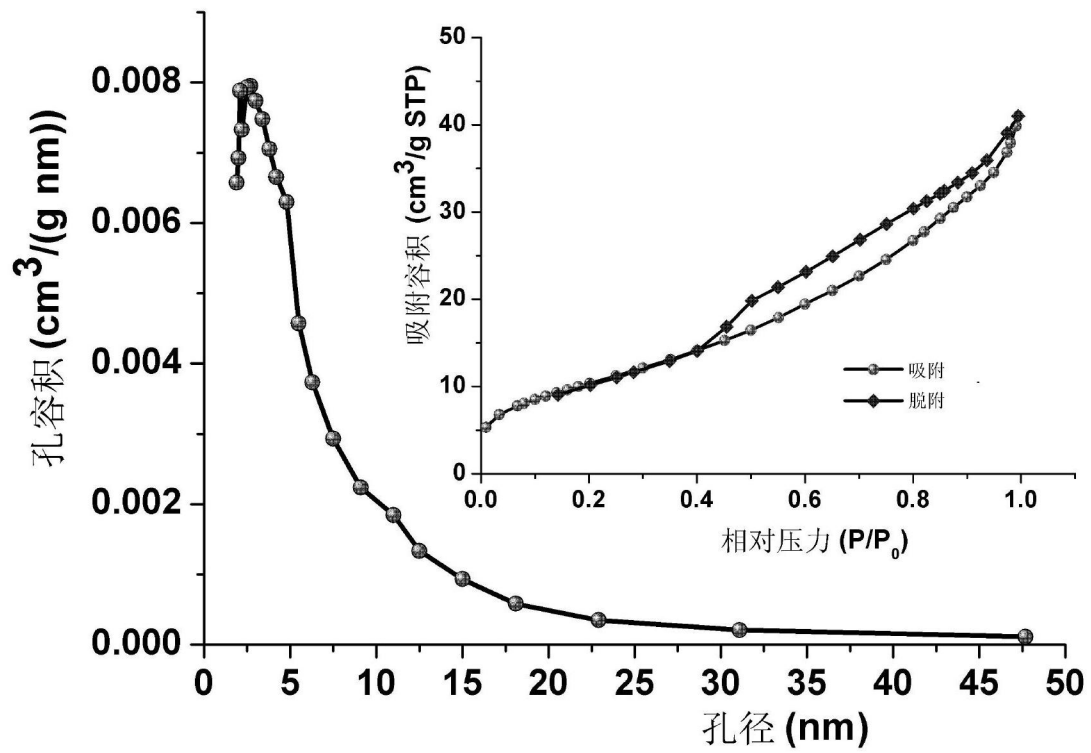


图 11

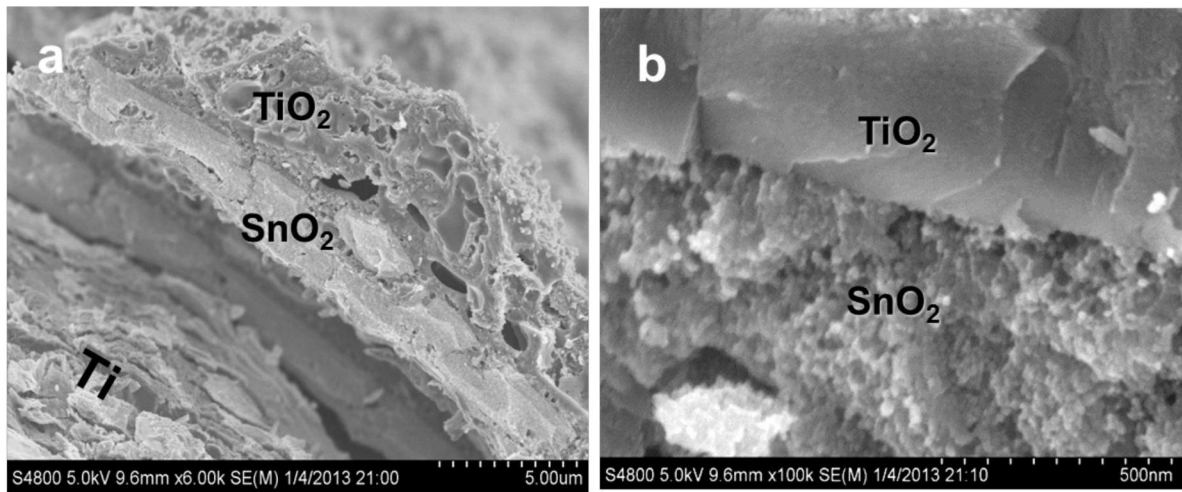


图 12

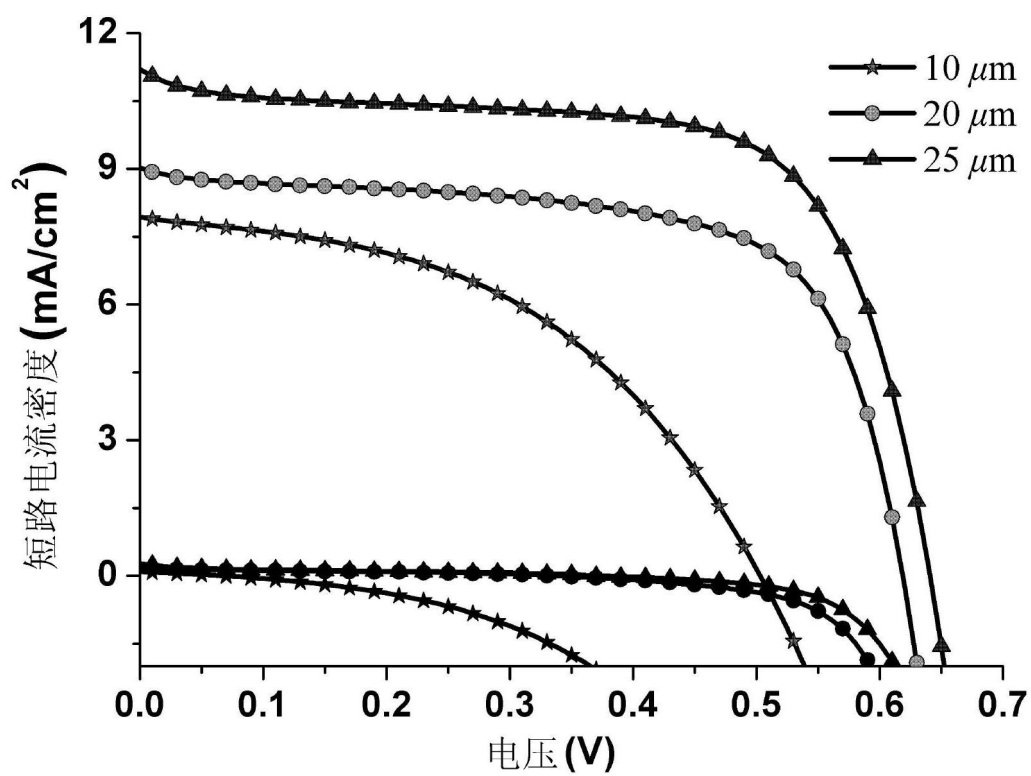


图 13

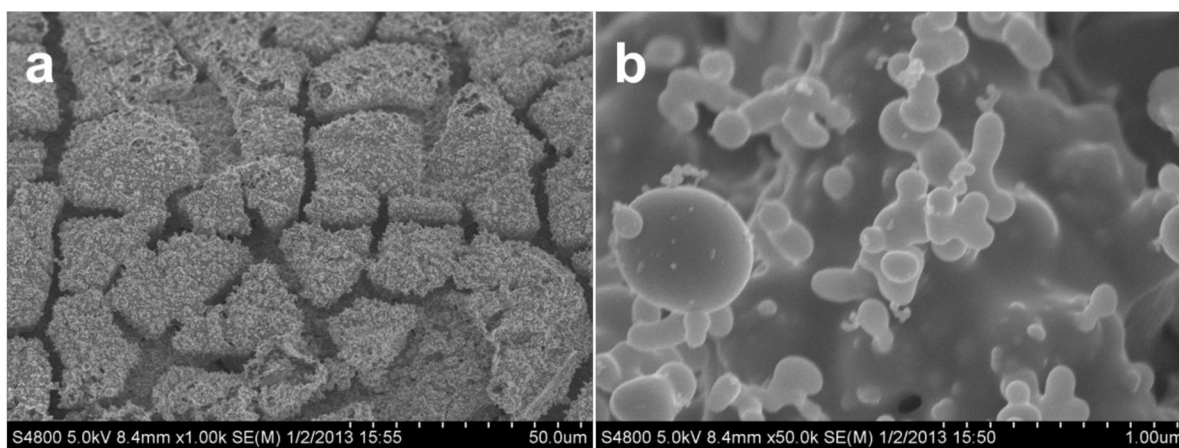


图 14

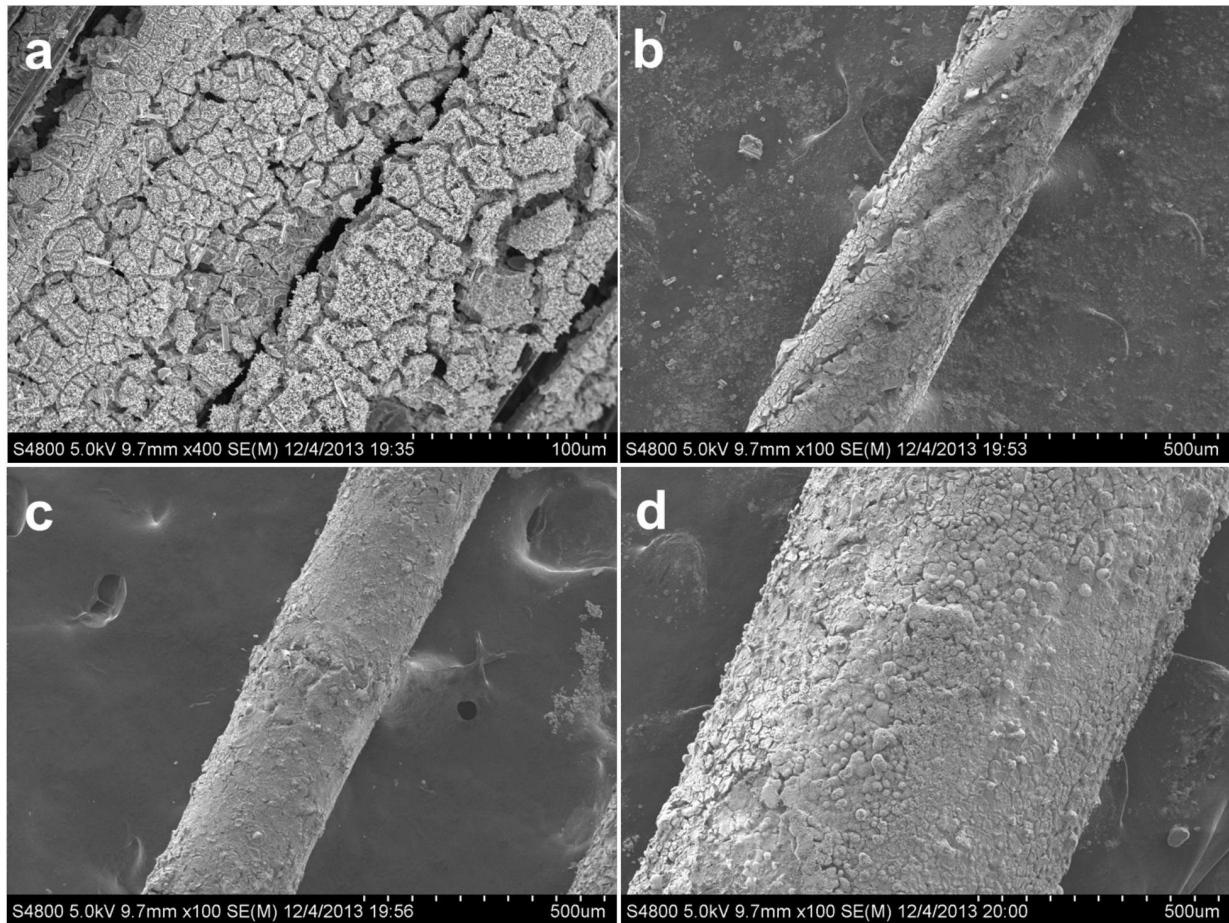


图 15

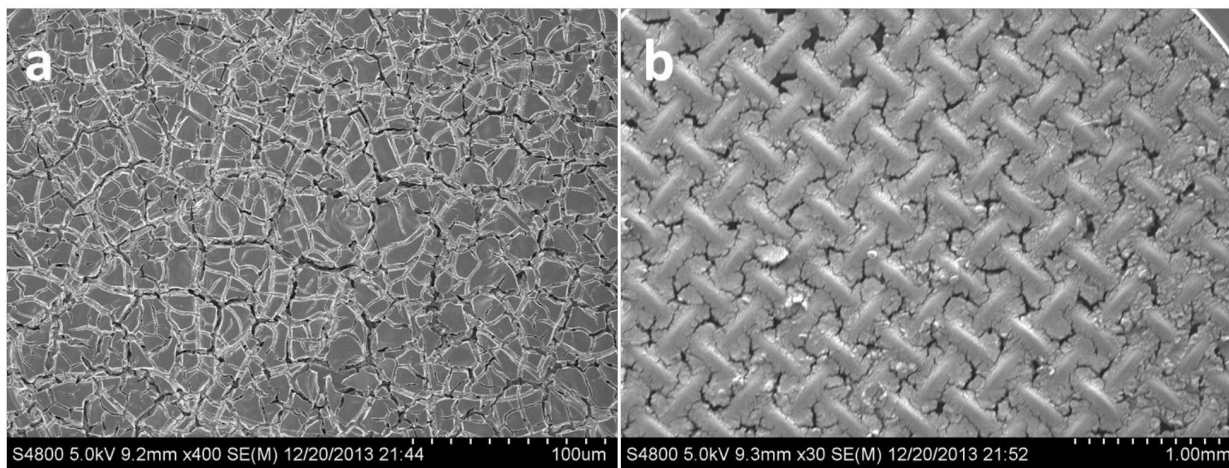


图 16

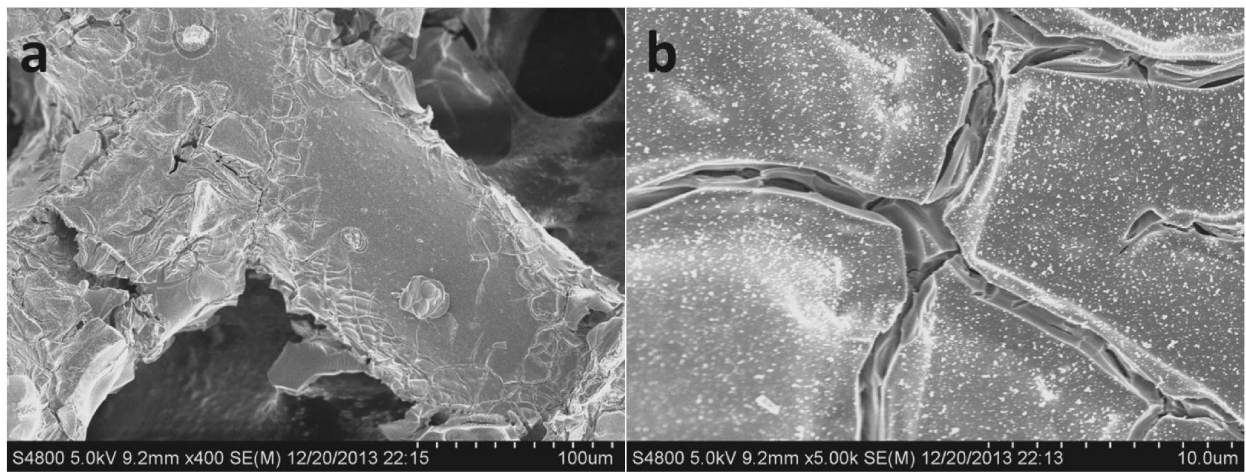


图 17