



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I613152 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 01 日

- (21) 申請案號：103107656 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 06 日
- (51) Int. Cl. : *C01G31/00 (2006.01)* *C23C18/16 (2006.01)*  
*B32B9/00 (2006.01)* *B01J23/22 (2006.01)*  
*B01J35/02 (2006.01)* *B01J37/00 (2006.01)*
- (30) 優先權：2013/03/07 日本 2013-045959
- (71) 申請人：學校法人東京理科學 (日本) TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE FOUNDATION  
 (JP)  
 日本  
 三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)  
 日本  
 人工光合作用化工技術研究協會 (日本) JAPAN TECHNOLOGICAL RESEARCH  
 ASSOCIATION OF ARTIFICIAL PHOTOSYNEHETIC CHEMICAL PROCESS  
 (JP)  
 日本
- (72) 發明人：工藤昭彥 KUDO, AKIHIKO (JP) ; 賈慶鑫 JIA, QINGXIN (CN) ; 岩瀨顯秀 IWASE,  
 AKIHIDE (JP)
- (74) 代理人：蔡坤財；李世章
- (56) 參考文獻：
- |    |            |    |              |
|----|------------|----|--------------|
| CN | 102249305A | CN | 102557133A   |
| CN | 102897835A | JP | 2004-155876A |
- 審查人員：馮俊璋
- 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：18 共 41 頁

## (54) 名稱

鈮酸鈹積層體之製造方法及鈮酸鈹積層體

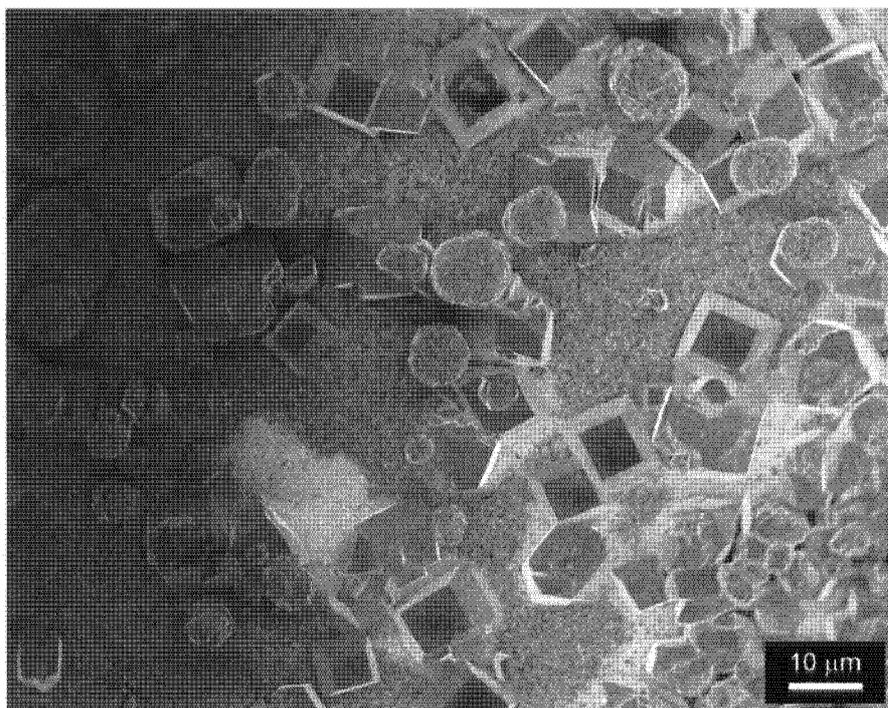
## (57) 摘要

本案提供一種嶄新的鈮酸鈹積層體之製造方法及  $\text{BiVO}_4$  積層體。

本發明是在含有鈮鹽與鈹鹽之前驅物溶液中配置可微波加熱之基板，藉由微波輔助化學浴沈積法(MW-CBD)而在前述基板上形成鈮酸鈹層，並視需要進行焙燒處理，以製造鈮酸鈹積層體。如此製造的鈮酸鈹積層體可合適地利用於光觸媒和光電極等。

指定代表圖：

第6圖



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

釩酸鉍積層體之製造方法及釩酸鉍積層體

## 【技術領域】

【0001】 本發明是關於一種釩酸鉍積層體之製造方法及釩酸鉍積層體。

## 【先前技術】

【0002】 由能源、環境問題的觀點，利用光觸媒而藉由水的電解來將太陽能變換為氫能源的技術受到注目。由於水的電解反應理論上需要 1.23 V 以上的電解電壓，故希望作成光電極，以便能夠用較低電壓將水分解。通常，在製作光電極之際，會採用在基板等塗佈光觸媒之方法。為了得到均勻的光觸媒薄膜，探討了光觸媒的微粒子化。

【0003】 關於已知具有光觸媒活性的釩酸鉍 ( $\text{BiVO}_4$ )，也檢討了  $\text{BiVO}_4$  的微粒子化。例如，提出了一種方法，是藉由一邊攪拌將平均粒徑  $10 \sim 20 \mu\text{m}$  左右之  $\text{BiVO}_4$  粉末分散於水系溶媒中而成的懸濁液，一邊照射雷射光，而作成平均粒徑  $1 \mu\text{m}$  以下之  $\text{BiVO}_4$  微粒子，以製造膠體分散液 (參照專利文獻 1)。又，提出了一種方法，是藉由在尿素存在下使  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  與  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  反應，以製造 BET 表面積為  $0.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  左右之  $\text{BiVO}_4$  微粉末 (參照專利文獻 2)。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

**【0004】**

專利文獻 1：日本特開 2008-19156 號公報

專利文獻 2：日本特開 2004-24936 號公報

**【發明內容】**

[發明所欲解決的問題]

**【0005】** 然而，由於將這樣的微粉末  $\text{BiVO}_4$  塗佈於基板上所得到的薄膜，對作為光電極利用而言並未顯示充分的性能，故尋求性能更高的  $\text{BiVO}_4$  薄膜。

**【0006】** 本發明的目的在於提供一種嶄新的  $\text{BiVO}_4$  積層體之製造方法及  $\text{BiVO}_4$  積層體。

[解決問題之技術手段]

**【0007】** 本案發明人發現，若在含有釩鹽與鉍鹽的前驅物溶液中配置可微波加熱之基板，藉由微波輔助化學浴沈積法（microwave activated chemical bath deposition, MW-CBD）而形成  $\text{BiVO}_4$  層，並視需要進行焙燒處理，則可得到一種可利用於光觸媒和光電極等之高性能的  $\text{BiVO}_4$  層，終至完成本發明。亦即，本發明如以下(1)~(9)所述。

**【0008】** (1) 一種釩酸鉍積層體之製造方法，其包括下述步驟：在含有釩鹽與鉍鹽之前驅物溶液中配置可微波加熱之基板，藉由微波輔助化學浴沈積法（MW-CBD）而在前述基板上形成釩酸鉍層。

(2) 如上述(1)所述之釩酸鉍積層體之製造方法，其中，更包括將前述釩酸鉍層進行焙燒處理之步驟。

(3) 如上述(1)或(2)所述之釩酸鉍積層體之製造方法，其

中，藉由改變選自下列之至少一者，來改變前述鈳酸鈹層的結晶相中的鋯石結構四方晶相（z-t 相）及矽藻土結構單斜晶相（s-m 相）的比例：對前述前驅物溶液之尿素添加的有無及添加量、以及用於前述微波輔助化學浴沈積法之微波的照射輸出及照射時間。

(4) 如上述(2)所述之鈳酸鈹積層體之製造方法，其中，藉由改變前述焙燒處理中的焙燒溫度及焙燒時間之至少一者，來改變前述鈳酸鈹層的結晶相中的鋯石結構四方晶相（z-t 相）及矽藻土結構單斜晶相（s-m 相）的比例。

(5) 如上述(1)~(4)中任一者所述之鈳酸鈹積層體之製造方法，其中，在俯視前述鈳酸鈹層時，矽藻土結構單斜晶相（s-m 相）的結晶在前述基板上所佔據的面積比例為 60~100%。

(6) 如上述(1)所述之鈳酸鈹積層體之製造方法，其中，包括下述步驟：藉由前述微波輔助化學浴沈積法在前述基板上形成第一鈳酸鈹層之步驟；以及，在前述第一鈳酸鈹層上塗佈含有鈳鹽與鈹鹽之前驅物塗佈溶液並進行焙燒，藉此在前述第一鈳酸鈹層上形成第二鈳酸鈹層之步驟。

(7) 如上述(6)所述之鈳酸鈹積層體之製造方法，其中，前述第一鈳酸鈹層的結晶相為鋯石結構四方晶相（z-t 相），前述第二鈳酸鈹層的結晶相為矽藻土結構單斜晶相（s-m 相）。

(8) 一種鈳酸鈹積層體，是藉由上述(1)~(7)中任一者所述之製造方法來製造。

(9) 一種鈳酸鈹積層體，其是在透明基板上具有摻氟氧

化錫膜，且在前述摻氟氧化錫膜上具有釩酸鉍層之釩酸鉍積層體，其中，於前述釩酸鉍層之 X 光繞射圖案中，在  $2\theta = 31^\circ$  附近觀測之繞射線峰值大於在  $2\theta = 28^\circ$  附近觀測之繞射線峰值。

並且，於本發明中，「附近」意指  $\pm 0.5^\circ$ 。

[發明之功效]

**【0009】** 若依據本發明，可提供一種嶄新的  $\text{BiVO}_4$  積層體之製造方法及  $\text{BiVO}_4$  積層體。

**【圖式簡單說明】**

**【0010】** 第 1 圖顯示了在試驗例 1 中形成之  $\text{BiVO}_4$  層的掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察影像。

第 2 圖顯示了在試驗例 1、2、6、8 及參考例 1 中形成之  $\text{BiVO}_4$  層的 X 光繞射圖案。

第 3 圖顯示了在試驗例 2 中形成之  $\text{BiVO}_4$  層的 SEM 觀察影像。

第 4 圖顯示了在參考例 1 中形成之  $\text{BiVO}_4$  層的 SEM 觀察影像。

第 5 圖顯示了在試驗例 1、3~5 中形成之  $\text{BiVO}_4$  層的 X 光繞射圖案。

第 6 圖顯示了在試驗例 6 中形成之  $\text{BiVO}_4$  層的 SEM 觀察影像。

第 7 圖顯示了在試驗例 9 中形成之  $\text{BiVO}_4$  層的 SEM 觀察影像。

第 8 圖顯示了在試驗例 10 中形成之  $\text{BiVO}_4$  層的 SEM 觀

察影像。

第 9 圖顯示了使用由試驗例 3、7、9 及參考例 1 製造之  $\text{BiVO}_4$  積層體所製作的  $\text{BiVO}_4$  電極而照射模擬太陽光時的電流—電壓曲線。

第 10 圖顯示了使用由試驗例 3、7、9 及參考例 1 製造之  $\text{BiVO}_4$  積層體所製作的  $\text{BiVO}_4$  電極而照射可見光時的電流—電壓曲線。

第 11 圖顯示了使用由試驗例 9、10 製造之  $\text{BiVO}_4$  積層體所製作的  $\text{BiVO}_4$  電極而照射模擬太陽光時的電流—電壓曲線。

第 12 圖顯示了使用由試驗例 1、3~5 製造之  $\text{BiVO}_4$  積層體所製作的  $\text{BiVO}_4$  電極而照射模擬太陽光時的電流—電壓曲線。

第 13 圖顯示了使用由試驗例 3、7 製造之  $\text{BiVO}_4$  積層體所製作的  $\text{BiVO}_4$  電極而照射模擬太陽光時的電流—電壓曲線。

第 14 圖顯示了在試驗例 11 中形成之  $\text{BiVO}_4$  層的 SEM 觀察影像。

第 15 圖顯示了在試驗例 11、12 及參考例 2 中形成之  $\text{BiVO}_4$  層的 X 光繞射圖案。

第 16 圖顯示了在試驗例 12 中形成之  $\text{BiVO}_4$  層的 SEM 觀察影像。

第 17 圖顯示了在參考例 2 中形成之  $\text{BiVO}_4$  層的 SEM 觀察影像。

第 18 圖顯示了使用由試驗例 11、12 及參考例 2 製造之  $\text{BiVO}_4$  積層體所製作的  $\text{BiVO}_4$  電極而照射模擬太陽光時的電流—電壓曲線。

### 【實施方式】

[實施發明的型態]

【0011】 以下，就本發明之實施型態來詳細說明，但本發明並不限於以下實施型態，於本發明之目的的範圍內，可加以適當變更而實施。

【0012】 本發明之釩酸鉍積層體之製造方法，其特徵在於包括下述步驟：在含有釩鹽與鉍鹽之前驅物溶液中配置可微波加熱之基板，藉由微波輔助化學浴沈積法（MW-CBD）而在前述基板上形成釩酸鉍層。

【0013】 本發明所使用之前驅物溶液是將釩鹽及鉍鹽溶解於溶劑中。

作為釩鹽，可列舉：氯化釩、偏釩酸鉍、氯氧化釩、硫酸氧釩、五氧化釩等。在這些之中，以偏釩酸鉍為佳。

作為鉍鹽，可列舉：硝酸鉍、氯化鉍、三氧化二鉍、碳酸氧鉍、氯氧化鉍、氫氧化鉍等。在這些之中，以硝酸鉍為佳。

【0014】 於上述前驅物溶液中，釩鹽的濃度以  $0.01 \sim 0.4 \text{ mol/l}$  為佳， $0.05 \sim 0.2 \text{ mol/l}$  較佳。又，鉍鹽的濃度以  $0.01 \sim 0.4 \text{ mol/l}$  為佳， $0.05 \sim 0.2 \text{ mol/l}$  較佳。上述前驅物溶液中，釩及鉍的量以  $\text{V/Bi}=0.9 \sim 1.5$ （ $\text{mol/mol}$ ）為佳，等量較佳。

【0015】 上述前驅物溶液可含有尿素。尿素的添加量，較佳

是相對於鈳鹽或鉍鹽之莫耳數為 0~3000 莫耳%。

【0016】 用於前驅物溶液之溶劑，只要是可溶解鈳鹽及鉍鹽之物即可，無特別限定，但以水為佳。

在上述前驅物溶液中，為了調整 pH 亦可含有其它酸。作為酸，可列舉硝酸、鹽酸、硫酸等。

【0017】 作為在本發明中使用之可微波加熱之基板，可列舉介電質、金屬氧化物等。

【0018】 將製造之鈳酸鉍 ( $\text{BiVO}_4$ ) 積層體作為光電極使用時，作為上述基板，以使用具有導電性膜之基板為佳。作為上述導電性膜，可列舉：摻錫氧化銦 (ITO)、摻鋅氧化銦 (IZO)、摻銻氧化錫 (ATO)、摻氟氧化錫 (FTO)、摻鋁氧化鋅 (AZO) 等薄膜。以使用將上述導電性膜積層於下述而成者為佳：鈉鈣玻璃、耐熱玻璃、石英玻璃等玻璃基板；聚酯樹脂、二乙酸酯樹脂、三乙酸酯樹脂、丙烯酸酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚芳香酯樹脂、聚氯乙烯、聚砜樹脂、聚醚砜樹脂、聚亞醯胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚烯烴樹脂、環狀聚烯烴樹脂之樹脂基板等。在這些之中，作為在進行使用  $\text{BiVO}_4$  為光觸媒的反應之際，使還原部位亦即  $\text{BiVO}_4$  的(010)面之結晶面易於配向之物，以使用 FTO 玻璃基板特佳。

【0019】 使用在上述基板上不具有導電性膜之基板時，可將所製造之  $\text{BiVO}_4$  積層體作為光觸媒而利用於各種反應中。

【0020】 於本發明中進行之微波輔助化學浴沈積法 (MW-CBD) 是藉由對設置有基板之前驅物溶液照射微波，伴隨著目的物之核生成及粒子成長而形成固相的方法。可使

用市售之微波合成反應裝置來對前驅物溶液照射微波。

【0021】 所照射之微波的輸出以 50~1500W 為佳，100~500W 較佳。又，微波的照射時間以 0.5~60 分鐘為佳，1~30 分鐘較佳。

【0022】 於本發明之  $\text{BiVO}_4$  積層體的製造方法中，可進一步包括將所形成之  $\text{BiVO}_4$  層進行焙燒處理之步驟。焙燒處理之際的氣氛並無特別限制，可使用氧氣、氮氣等惰性氣體、或氧與惰性氣體任意混合之混合氣體。作為如此的混合氣體，可例示有空氣（含氧氣體）。進行焙燒處理時，以在 100~550 °C 進行 0.5~5 小時為佳。

【0023】 於本發明之  $\text{BiVO}_4$  積層體的製造方法中， $\text{BiVO}_4$  層被認為是如下所述地成長於基板之表面。亦即，若對配置於上述前驅物溶液之可微波加熱的基板照射微波，則上述基板會被加熱而可能會在表面產生  $\text{BiVO}_4$  的核。由該  $\text{BiVO}_4$  的核，首先  $\text{BiVO}_4$  之 z-t 相的結晶會成長，若長時間照射微波，則可能會由 z-t 相變化為在熱力學上較安定之 s-m 相，而 s-m 相的結晶會進一步成長。

【0024】 因此，若微波的照射輸出大或微波的照射時間長，則可使 s-m 相在形成於基板上之  $\text{BiVO}_4$  層結晶相中的比例變多。又，可使 s-m 層的結晶大大地成長。

【0025】 在上述前驅物溶液中添加尿素時，可能會藉由微波的照射，前驅物溶液被加熱而引起尿素水解，所產生的氨會造成 pH 上升，因而在前驅物溶液中產生  $\text{BiVO}_4$  的核。在前驅物溶液中產生之  $\text{BiVO}_4$  的核被認為會在前驅物溶液中成長，

而容易產生結晶性低之粉末  $\text{BiVO}_4$ 。如此，若添加有尿素，則由於微波所賦予的能量也會用於粉末  $\text{BiVO}_4$  的形成，故在形成於上述基板上之  $\text{BiVO}_4$  層結晶相中，可用於使 z-t 相的結晶變化為 s-m 相的結晶的能量或使 s-m 相的結晶成長等等的能量可能會減少，而使 z-t 相的比例變高。

因此，添加於上述前驅物溶液之尿素的量越多，z-t 相的比例會變得越高。

【0026】 又，由於若進行焙燒處理則一般會轉變為在熱力學上安定的狀態，故在形成  $\text{BiVO}_4$  層之後所進行的焙燒處理中，若焙燒溫度高或焙燒時間長，則可使  $\text{BiVO}_4$  層中 s-m 相的比例變多。又，可使 s-m 層的結晶大大地成長。

【0027】 一般而言，相較於 z-t 相的結晶，s-m 相的結晶的光響應性較高。因此，在俯視  $\text{BiVO}_4$  層時， $\text{BiVO}_4$  層中 s-m 相、z-t 相的比例，以 s-m 相的結晶佔據基板的面積比例成為 60 ~ 100% 為佳，80 ~ 100% 較佳。

【0028】 在  $\text{BiVO}_4$  層的結晶相中，s-m 相及 z-t 相的比例可藉由 X 光繞射圖案、掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 觀察、拉曼光譜等來觀察。

【0029】 已知在 X 光繞射圖案中，可在  $2\theta = 31^\circ$  附近及  $2\theta = 28^\circ$  附近觀察到  $\text{BiVO}_4$  之 s-m 相的結晶相特有的繞射線。在  $2\theta = 31^\circ$  附近觀察到的繞射線，是對應於結晶的 (040) 面及與其平行之 (010) 面。又，在  $2\theta = 28^\circ$  附近觀察到的繞射線，是對應於結晶的 (121) 面及 (-121) 面。若在  $2\theta = 31^\circ$  附近觀察到的繞射線尖峰大，則可認為形成有 (010) 面之配向性高的結晶。

又，已知可在  $2\theta = 49^\circ$ 附近、 $2\theta = 32^\circ$ 附近及  $2\theta = 25^\circ$ 附近觀察到  $\text{BiVO}_4$  之 z-t 相的結晶相特有的繞射線。由這些峰值的大小，可確認在  $\text{BiVO}_4$  層中形成之 s-m 相及 z-t 相的結晶相比例以及 s-m 相的配向性高低。

【0030】 又，亦可藉由使用 SEM 觀察及拉曼光譜來確認在  $\text{BiVO}_4$  層中形成之 s-m 相及 z-t 相的結晶相比例以及 s-m 相的配向性高低。於拉曼光譜中，在  $829\text{ cm}^{-1}$  附近的尖峰為 s-m 相特有的尖峰，在  $854\text{ cm}^{-1}$  附近的尖峰為 z-t 相特有的尖峰。由 SEM 觀察到的十面體粒子為 s-m 相之結晶，且在正方形外形的面相對於基板平行地存在時，(010)面的配向性高。

【0031】 例如，若使用具有 FTO 膜的基板來作為基板，並藉由本發明之製造方法來製造  $\text{BiVO}_4$  積層體，則在 X 光繞射圖案中，特別是在  $2\theta = 31^\circ$ 附近觀測到的繞射線峰值與在  $2\theta = 28^\circ$ 附近觀測到的繞射線峰值相比可得到極大的表面。又，若觀察 SEM，則會觀察到許多(010)面平行於基板而配置之十面體粒子。如此，具有(010)面配向性高之 s-m 相的  $\text{BiVO}_4$  層顯示了高的光響應性，而可被利用作為光觸媒和光電極等。

【0032】 藉由將  $\text{BiVO}_4$  微粉末之懸濁液塗佈於基板上的習知方法所作成之  $\text{BiVO}_4$  積層體的  $\text{BiVO}_4$  層，與藉由本發明之製造方法所形成之  $\text{BiVO}_4$  層差異極大。在基板上塗佈  $\text{BiVO}_4$  微粉末之懸濁液所作成之  $\text{BiVO}_4$  層的 X 光繞射圖案中，在  $2\theta = 28^\circ$ 附近觀測到的繞射線峰值比在  $2\theta = 31^\circ$ 附近觀測到的繞射線峰值大非常多，而沒有(010)面的配向性。

【0033】 並且，在本發明之  $\text{BiVO}_4$  積層體之製造方法中，亦

可進一步包括下述步驟：在藉由微波輔助化學浴沈積法（MW-CBD）而形成之第一  $\text{BiVO}_4$  層上塗佈含有釩鹽與鉍鹽之前驅物塗佈溶液而焙燒，藉此在第一  $\text{BiVO}_4$  層上形成第二  $\text{BiVO}_4$  層的步驟。並且，藉由塗佈含有釩鹽與鉍鹽之前驅物塗佈溶液而焙燒來形成  $\text{BiVO}_4$  層的方法（以下，稱為「溶液法」）已由本案發明人報告（Qingxin Jia, Katsuya Iwashina, Akihiko Kudo, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol. 109, No. 29, 11564-11569 (2012)）。

【0034】 以溶液法在由上述微波輔助化學浴沈積法形成之第一  $\text{BiVO}_4$  層上進一步形成第二  $\text{BiVO}_4$  層時，首先，藉由在第一  $\text{BiVO}_4$  層上塗佈含有釩鹽與鉍鹽之前驅物塗佈溶液而在室溫乾燥以得到塗佈膜。然後，藉由將此塗佈膜進行焙燒，可在第一  $\text{BiVO}_4$  層上形成第二  $\text{BiVO}_4$  層。

【0035】 前驅物塗佈溶液可與用於上述微波輔助化學浴沈積法之前驅物溶液相同，亦可改變所使用之鹽的種類及濃度等組成。在上述前驅物塗佈溶液中，作為釩鹽，可列舉：氯化釩、偏釩酸銨、氮氧化釩、硫酸氧釩、五氧化釩等。在這些之中，以偏釩酸銨為佳。又，作為鉍鹽，可列舉：硝酸鉍、氯化鉍、三氧化二鉍、碳酸氧鉍、氮氧化鉍、氫氧化鉍等。在這些之中，以硝酸鉍為佳。

【0036】 於上述前驅物塗佈溶液中，釩鹽的濃度以  $0.01 \sim 0.4 \text{ mol/l}$  為佳， $0.05 \sim 0.3 \text{ mol/l}$  較佳。又，鉍鹽的濃度以  $0.01 \sim 0.4 \text{ mol/l}$  為佳， $0.05 \sim 0.3 \text{ mol/l}$  較佳。上述前驅物溶液中之釩

及鉍的量以  $V/Bi=0.9\sim 1.5$  (mol/mol) 為佳，等量較佳。

【0037】 用於上述前驅物塗佈溶液之溶劑，只要是可溶解鈳鹽及鉍鹽之物即可，無特別限定，但以水為佳。

在上述前驅物塗佈溶液中，為了調整 pH 亦可含有其它酸。作為酸，可列舉硝酸、鹽酸、硫酸等。

【0038】 作為在第一  $BiVO_4$  層上塗佈上述前驅物塗佈溶液的方法並無特別限定，可使用各種公知方法，例如可列舉：浸漬法、噴霧塗佈法、滴下法、印刷法、噴墨法、噴嘴塗佈法、狹縫塗佈法、輥塗法、旋塗法、浸塗法等。以例如滴下法來塗佈時，上述前驅物塗佈溶液之塗佈量以  $0.5\sim 10\ \mu l/cm^2$  為佳， $1\sim 5\ \mu l/cm^2$  較佳。

【0039】 將塗佈膜進行焙燒之際的氣氛並無特別限定，可使用氧氣、氮氣等惰性氣體、或氧與惰性氣體任意混合之混合氣體。作為這樣的混合氣體，可例示空氣（含氧氣體）。焙燒溫度以  $300\sim 550^\circ C$  為佳，以  $350\sim 500^\circ C$  較佳。又，焙燒時間以  $1\sim 5$  小時為佳， $1\sim 3$  小時較佳。並且，用以得到第二  $BiVO_4$  層之焙燒處理，可兼為對第一  $BiVO_4$  層之焙燒處理。或者，亦可在將第一  $BiVO_4$  層進行焙燒處理之後，在該第一  $BiVO_4$  層上塗佈上述前驅物塗佈溶液。

【0040】 第一  $BiVO_4$  層的結晶相可為 z-t 相、s-m 相、或者 s-m 相及 z-t 相二者，但以 z-t 相為佳。又，第二  $BiVO_4$  層的結晶相以 s-m 相為佳。若藉由溶液法，可輕易地形成緻密的 s-m 相  $BiVO_4$  層，而可進一步提昇  $BiVO_4$  積層體的光響應性。

[實施例]

【0041】 以下，基於實施例等來詳細說明本發明，但本發明並不限定於這些實施例等。

【0042】 [試驗例 1]

在容量為 500ml 之可分離式平底燒瓶中，混合  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  為 0.15 mol/l 之硝酸 (1 mol/l) 溶液 25 ml 及  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  為 0.15 mol/l 之硝酸 (1 mol/l) 溶液 25 ml 而調製前驅物溶液。使 1 片 5 cm×5 cm 之 FTO 玻璃基板 (AGC Fabritech Co., LTD 製; A-110U80、20  $\Omega/\text{sq}$ ) 的玻璃面朝下，配置於上述平底燒瓶內的底部。在可分離式平底燒瓶上安裝冷卻管，設置於微波合成裝置 (EYELA; MWO-1000) 中。將頻率 2.45 GHz 之微波以 300 W 照射 10 分鐘之後，可得到在 FTO 層上積層  $\text{BiVO}_4$  層之積層體。將積層體取出，以純水洗淨之後乾燥。

【0043】 將此積層體之  $\text{BiVO}_4$  層以 SEM (JEOL; JAM-6700 F) 觀察的結果顯示於第 1 圖(a)中。 $\text{BiVO}_4$  的結晶有 2 種，由拉曼光譜的結果，可歸類上層的大結晶為 s-m 相的結晶，其下的小結晶為 z-t 相的結晶。又，s-m 相的結晶，是正方形外形的面相對於基板平行而細密地存在。由 SEM 的觀察結果，求取 s-m 相的結晶在俯視  $\text{BiVO}_4$  層時佔據 FTO 玻璃基板的面積比例 (s-m 相被覆率)，則為 90%。又，求取 z-t 相的結晶在俯視  $\text{BiVO}_4$  層時佔據 FTO 玻璃基板的面積比例 (z-t 相被覆率)，則為 1%。其餘的 9% 為可目視辨認為 FTO 層的部份。

以 SEM 觀察此積層體之斷面的結果顯示於第 1 圖(b)。在 FTO 層上有  $\text{BiVO}_4$  之 z-t 相的結晶，其上存在有 s-m 相的結晶。

【0044】 又，將此積層體之  $\text{BiVO}_4$  層的 X 光繞射圖案顯示於

第 2 圖(a)。s-m 相特有之  $2\theta = 31^\circ$ 附近及  $2\theta = 28^\circ$ 附近的繞射線以大的尖峰出現。特別是，由於  $2\theta = 31^\circ$ 附近的繞射線峰值大，故可知(010)面的配向性高，而可知以 SEM 觀察之正方形外形的面為(010)面。

#### 【0045】 [試驗例 2]

除了將微波的照射設為 300W、30 分鐘之外，其它與試驗例 1 相同而在 FTO 玻璃基板上積層  $\text{BiVO}_4$  層。將所得積層體的  $\text{BiVO}_4$  層以 SEM 觀察的結果顯示於第 3 圖(a)。雖然觀察到了  $\text{BiVO}_4$  的 s-m 相的結晶，但並未觀察到 z-t 相的結晶。又，s-m 相的結晶，是正方形外形的面相對於基板平行而細密地存在。與試驗例 1 同樣地求取 s-m 相被覆率，則為 93%。

以 SEM 觀察此積層體之斷面的結果顯示於第 3 圖(b)。雖然在 FTO 層上有  $\text{BiVO}_4$  的 s-m 相的結晶，但並未觀察到 z-t 相的結晶。如此，與試驗例 1 相比，若加長微波照射時間，則 s-m 相的比例會變多。

【0046】 此積層體之  $\text{BiVO}_4$  層的 X 光繞射圖案顯示於第 2 圖(b)。s-m 相特有之  $2\theta = 31^\circ$ 附近及  $2\theta = 28^\circ$ 附近的繞射線以大的尖峰出現、在  $2\theta = 31^\circ$ 附近的繞射線峰值大，這些情況與試驗例 1 相同。故可知(010)面的配向性高。

#### 【0047】 [參考例 1]

在燒瓶中混合  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  為 0.15 mol/l 之硝酸 (1 mol/l) 溶液 25 ml 及  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  為 0.15 mol/l 之硝酸 (1 mol/l) 溶液 25 ml。在此溶液中加入尿素 3 g 並溶解。將此溶液設置於微波合成裝置中，使頻率 2.45 GHz 之微波以 500 W 照射 60

分鐘之後，在溶液中析出了  $\text{BiVO}_4$  粉末。將  $\text{BiVO}_4$  粉末過濾，以水洗淨之後乾燥。此粉末與溶解之乙炔（溶媒：丙酮）混合之後，加水成爲膏狀。將此膏狀物以塗刷（squeegee）法塗布於 FTO 玻璃基板之 FTO 層上並乾燥之後，在  $400^\circ\text{C}$  焙燒 1 小時。以 SEM 觀察此基板之  $\text{BiVO}_4$  塗佈面的結果顯示於第 4 圖。在 FTO 層上， $\text{BiVO}_4$  的結晶雜亂地存在。由拉曼光譜的結果，可知此結晶爲 s-m 相。

**【0048】** 此基板之  $\text{BiVO}_4$  塗佈面的 X 光繞射圖案顯示於第 2 圖(c)。雖然 s-m 相特有之  $2\theta = 31^\circ$  附近與  $2\theta = 28^\circ$  附近的繞射線皆以大的尖峰出現，但相較於在  $2\theta = 31^\circ$  附近的繞射線峰值，在  $2\theta = 28^\circ$  附近的繞射線峰值極大，而知並沒有(010)面之配向性。

**【0049】** [試驗例 3]

將試驗例 1 得到之積層體在  $350^\circ\text{C}$  進行焙燒處理 1 小時。其後，與試驗例 1 同樣地求取 s-m 相被覆率、z-t 相被覆率，則 s-m 相被覆率爲 90%，z-t 相被覆率爲 1%。

試驗例 1 之  $\text{BiVO}_4$  層的 X 光繞射圖案顯示於第 5 圖(a)，試驗例 3 之  $\text{BiVO}_4$  層的 X 光繞射圖案顯示於第 5 圖(b)。

**【0050】** [試驗例 4]

將試驗例 1 得到之積層體在  $400^\circ\text{C}$  進行焙燒處理 1 小時。其後，與試驗例 1 同樣地求取 s-m 相被覆率、z-t 相被覆率，則 s-m 相被覆率爲 90%，z-t 相被覆率爲 1%。

試驗例 4 之  $\text{BiVO}_4$  層的 X 光繞射圖案顯示於第 5 圖(c)。

**【0051】** [試驗例 5]

將試驗例 1 得到之積層體在 450°C 進行焙燒處理 1 小時。其後，與試驗例 1 同樣地求取 s-m 相被覆率、z-t 相被覆率，則 s-m 相被覆率為 90%，z-t 相被覆率為 1%。

試驗例 5 之  $\text{BiVO}_4$  層的 X 光繞射圖案顯示於第 5 圖(d)。

【0052】 若比較試驗例 1 的  $\text{BiVO}_4$  層與施行焙燒處理之試驗例 3、4、5 的  $\text{BiVO}_4$  層，則由於  $2\theta = 31^\circ$  附近之繞射線峰值與  $2\theta = 28^\circ$  附近之繞射線峰值的比例約略相同，故認為  $\text{BiVO}_4$  層之(010)面的配向性幾乎沒有差異。然而，若施行焙燒處理，則  $2\theta = 35^\circ$  附近之歸類於(200)面與(002)面的繞射線分裂情形會變得明顯，而知結晶性會變高。

【0053】 [試驗例 6]

除了在前驅物溶液中添加尿素 1 g 之外，其它與試驗例 1 相同而得到積層體。將得到之積層體的  $\text{BiVO}_4$  層以 SEM 觀察，其狀態顯示於第 6 圖。與試驗例 1 得到之  $\text{BiVO}_4$  層相同，在 z-t 相的結晶上存在有 s-m 相的結晶。s-m 相的結晶，是正方形外形的面相對於基板平行地存在，但與試驗例 1 得到之  $\text{BiVO}_4$  層的情況相比，其數量較少。與試驗例 1 同樣地求取 s-m 相被覆率、z-t 相被覆率，則 s-m 相被覆率為 61%，z-t 相被覆率為 35%。

【0054】 試驗例 6 之  $\text{BiVO}_4$  層的 X 光繞射圖案顯示於第 2 圖(d)。可確認到 s-m 相特有之繞射線及 z-t 相特有之繞射線二者皆出現，且含有比試驗例 1 之  $\text{BiVO}_4$  層多的 z-t 相。s-m 相在  $2\theta = 31^\circ$  附近的繞射線峰值高於在  $2\theta = 28^\circ$  附近的繞射線峰值，而知 s-m 相具有(010)面的配向性。

**【0055】 [試驗例 7]**

將試驗例 6 得到之積層體在 400°C 進行焙燒處理 1 小時。其後，與試驗例 1 同樣地求取 s-m 相被覆率、z-t 相被覆率，則 s-m 相被覆率為 61%，z-t 相被覆率為 35%。

**【0056】 [試驗例 8]**

除了在前驅物溶液中添加尿素 3 g 之外，其它與試驗例 1 相同而得到積層體。將得到之積層體的 BiVO<sub>4</sub> 層以 SEM 觀察，則可知表面幾乎被 z-t 相的結晶所覆蓋。與試驗例 1 同樣地求取 s-m 相被覆率、z-t 相被覆率，則 s-m 相被覆率為 4%，z-t 相被覆率為 96%。

**【0057】** 試驗例 8 之 BiVO<sub>4</sub> 層的 X 光繞射圖案顯示於第 2 圖 (e)。可確認到  $2\theta = 32^\circ$  附近、 $2\theta = 49^\circ$  附近之 z-t 相特有的繞射線峰值變大而 z-t 相多。由於試驗例 8 之 BiVO<sub>4</sub> 層的 z-t 相比試驗例 6 之 BiVO<sub>4</sub> 層多，故知若在前驅物溶液中添加尿素的量多，則容易形成 z-t 相。

**【0058】 [試驗例 9]**

將試驗例 8 得到之積層體在 400°C 進行焙燒處理 1 小時。將得到之積層體的 BiVO<sub>4</sub> 層以 SEM 觀察，其狀態顯示於第 7 圖。結果可知表面幾乎被 z-t 相的結晶所覆蓋。與試驗例 1 同樣地求取 s-m 相被覆率、z-t 相被覆率，則 s-m 相被覆率為 4%，z-t 相被覆率為 96%。

**【0059】 [試驗例 10]**

將試驗例 9 得到之積層體在 500°C 進行焙燒處理 2 小時。將得到之積層體的 BiVO<sub>4</sub> 層以 SEM 觀察，其狀態顯示於第 8

圖。結果可知表面被緻密的 s-m 相的結晶所覆蓋。與試驗例 1 同樣地求取 s-m 相被覆率、z-t 相被覆率，則 s-m 相被覆率為 99%，z-t 相被覆率為 0%。

由此可知，由於在如同試驗例 8 之含有多量尿素的前驅物溶液中所形成的  $\text{BiVO}_4$  層中包含有多量的 z-t 相，若不升高焙燒溫度或加長焙燒時間等，則會難以由 z-t 相變換至 s-m 相。

【0060】 表 1 顯示了各積層體的製造條件。又，各積層體之 s-m 相被覆率、z-t 相被覆率亦一併顯示於表 1 中。

【0061】 [表 1]

	微波照射	尿素添加量	焙燒處理	z-t相被覆率	s-m相被覆率
試驗例1	300W, 10分鐘	-	-	1%	90%
試驗例2	300W, 30分鐘	-	-	0%	93%
試驗例3	300W, 10分鐘	-	350°C, 1小時	1%	90%
試驗例4	300W, 10分鐘	-	400°C, 1小時	1%	90%
試驗例5	300W, 10分鐘	-	450°C, 1小時	1%	90%
試驗例6	300W, 10分鐘	1g	-	35%	61%
試驗例7	300W, 10分鐘	1g	400°C, 1小時	35%	61%
試驗例8	300W, 10分鐘	3g	-	96%	4%
試驗例9	300W, 10分鐘	3g	400°C, 1小時	96%	4%
試驗例10	300W, 10分鐘	3g	400°C, 1小時 + 500°C, 2小時	0%	99%
參考例1	500W, 60分鐘	3g	400°C, 1小時	-	-

【0062】 [作為光電極之評價 1]

對試驗例 1~10 及參考例 1 得到之積層體，分別削取積層體之  $\text{BiVO}_4$  層的一部分，而使 FTO 露出。以銀膠將銅線黏著於此處，以愛牢達膠 (Araldite) 覆蓋 FTO 露出部份，而作成  $\text{BiVO}_4$  電極。試驗例 1~10 得到之  $\text{BiVO}_4$  層與任一基板之間的密著性皆良好。

【0063】 作為光電極之評價，是以 3 極式或 2 極式的氫及氧

生成裝置來進行。在以離子交換膜 Nafion (註冊商標) 分隔為陰極室與陽極室之 H 型電池中，注入 0.025 mol/l 的磷酸緩衝液 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{pH}=7$ ) 作為電解液，在測定前以氫氣除氣。在 2 極式時，在陽極室設置上述  $\text{BiVO}_4$  電極，在陰極室設置由鉑黑所構成之對向電極。在 3 極式時，在設置  $\text{BiVO}_4$  電極之陽極室進一步設置飽和  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  電極來作為參考電極。對這些電極連接恆電位儀 Potentiostat HZ-5000 (北斗電工公司製)。

**【0064】** 關於光源，使用太陽模擬器 Solar Simulator PEC-L11 (Peccell Technologies 製； $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 來進行模擬太陽光的照射。在進行可見光的照射時，使用截止濾光器 (cutoff filter) 隔絕 420 nm 以下之波長帶域的光而進行照射。對  $\text{BiVO}_4$  電極之光的照射，是由玻璃基板側來進行。

**【0065】** 首先，於 3 極式裝置中，將  $\text{BiVO}_4$  電極作為陽極、對向電極作為陰極而電性連接，以掃描速度 20 mV/秒來進行循環伏安 (cyclic voltammetry) 測定。掃描時，斷續進行光的照射，慢慢增加電壓，之後慢慢降低電壓，而進行測定。

**【0066】** 使用由試驗例 3、7、9 及參考例 1 得到之積層體作成的  $\text{BiVO}_4$  電極，照射模擬太陽光而進行循環伏安測定，結果得到如第 9 圖之電流—電壓曲線。又，照射可見光而進行循環伏安測定之後，得到如第 10 圖之電流—電壓曲線。

**【0067】** 由試驗例 3 之積層體作成的  $\text{BiVO}_4$  電極在照射模擬太陽光及可見光之任一者時，皆可得到高的電流響應。試驗例 3 之積層體具有下述構造：在玻璃基板上之 FTO 層上少量

存在  $\text{BiVO}_4$  之 z-t 相，其上進一步存在(010)面為高配向性之厚 s-m 相。由此，可知(010)面為高配向性之 s-m 相的  $\text{BiVO}_4$  層可作為光電極用膜而優良地運作。

【0068】 由試驗例 7 之積層體作成的  $\text{BiVO}_4$  電極亦可得到高的電流響應，但與照射模擬太陽光的情況相比，照射可見光時的光響應性較差。試驗例 7 之積層體具有下述構造：在玻璃基板上的 FTO 層上存在 z-t 相之  $\text{BiVO}_4$  層，其上進一步散佈 s-m 相之  $\text{BiVO}_4$  結晶。因此，若使可見光由玻璃基板側照射，則會被不吸收可見光之 z-t 相遮蔽，而使到達 s-m 相的光量減少，電流響應降低。

【0069】 另一方面，由具有幾乎被 z-t 相覆蓋之  $\text{BiVO}_4$  層的試驗例 9 之積層體所作成之  $\text{BiVO}_4$  電極，其光響應性非常差。由此可知，可作為光電極用膜而利用之  $\text{BiVO}_4$  層為 s-m 相。

【0070】 然而，塗佈  $\text{BiVO}_4$  粉末所作成之參考例 1 的  $\text{BiVO}_4$  電極，即使具有 s-m 相也沒有光響應性。因此，可知依據本發明之方法所得到而直接形成於基板上之 s-m 相可作為光電極用膜而相當有效。

【0071】 第 11 圖顯示了使用由試驗例 9、10 得到之積層體作成的  $\text{BiVO}_4$  電極來照射模擬太陽光而進行循環伏安測定時的電流—電壓曲線。試驗例 10 之積層體具有因焙燒處理而由 z-t 相變換為 s-m 相之  $\text{BiVO}_4$  層。由具有 s-m 相之試驗例 10 的積層體作成的  $\text{BiVO}_4$  電極顯示了高的光響應性，可確認直接形成於基板上之 s-m 相可作為光電極用膜而相當有效。

【0072】 第 12 圖顯示了使用由試驗例 1、3~5 得到之積層體

作成的  $\text{BiVO}_4$  電極來照射模擬太陽光時的電流—電壓曲線。相較於由未施行焙燒處理之試驗例 1 的積層體所作成的  $\text{BiVO}_4$  電極的情況，由在積層體製造時施行了焙燒處理之試驗例 3~5 的積層體所作成的  $\text{BiVO}_4$  電極的電流響應較大。由於試驗例 1 之  $\text{BiVO}_4$  層的表面幾乎被 s-m 相所覆蓋，即使改變為試驗例 3~5 中的焙燒條件，電流響應值也不會產生太大的差異。

【0073】 其次，於 2 極式裝置中，將由試驗例 3、7 得到之積層體作成的  $\text{BiVO}_4$  電極作為陽極、對向電極作為陰極而電性連接，以掃描速度 20 mV/秒來進行循環伏安測定。掃描時，斷續進行模擬太陽光的照射，慢慢增加電壓，之後慢慢降低電壓，而進行測定。結果顯示於第 13 圖。即使對於對向電極施加比水的理論分解電壓 1.23 V 小的電壓，仍會觀察到來自水的光電分解的光電流，而可確認這些  $\text{BiVO}_4$  電極對光能變換是有用的。

【0074】 [試驗例 11]

除了將微波照射設為 300W、3 分鐘之外，其它與試驗例 1 相同而得到積層體，之後將得到之積層體在 300°C 進行焙燒處理 1 小時。將得到之積層體以 SEM 觀察，其結果顯示於第 14 圖。在 FTO 層上有  $\text{BiVO}_4$  之 z-t 相的結晶，其上存在 s-m 相的結晶。與試驗例 1 同樣地求取 s-m 相被覆率、z-t 相被覆率，則 s-m 相被覆率為 54%，z-t 相被覆率為 44%。

【0075】 試驗例 11 之  $\text{BiVO}_4$  層的 X 光繞射圖案顯示於第 15 圖(a)。可確認到 s-m 相特有之繞射線及 z-t 相特有之繞射線二

者皆出現。

**【0076】** [試驗例 12]

除了將微波照射設為 300W、1 分鐘之外，其它與試驗例 1 相同而在 FTO 玻璃基板上積層第一  $\text{BiVO}_4$  層。並且，第一  $\text{BiVO}_4$  層的結晶相為 z-t 相。

另一方面，調製含有 0.2 mol/l 之  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  及 0.2 mol/l 之  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  之硝酸 (3 mol/l) 水溶液的前驅物塗佈溶液。在形成有第一  $\text{BiVO}_4$  層之 FTO 玻璃基板上滴下此前驅物塗佈溶液  $3 \mu\text{l}/\text{cm}^2$  之後，在室溫乾燥而形成塗佈膜。其後，將基板在  $400^\circ\text{C}$  進行焙燒 1 小時之後，得到在第一  $\text{BiVO}_4$  層上積層第二  $\text{BiVO}_4$  層之積層體。

**【0077】** 將得到之積層體的斷面以 SEM 觀察，其結果顯示於第 16 圖。在 FTO 層上有構成第一  $\text{BiVO}_4$  層的 z-t 相的結晶，其上存在構成第二  $\text{BiVO}_4$  層的 s-m 相緻密結晶。與試驗例 1 同樣地求取 s-m 相被覆率、z-t 相被覆率，則 s-m 相被覆率為 100%，z-t 相被覆率為 0%。

**【0078】** 試驗例 12 之  $\text{BiVO}_4$  層的 X 光繞射圖案顯示於第 15 圖(b)。可確認到 s-m 相特有之繞射線及 z-t 相特有之繞射線二者皆出現。

**【0079】** [參考例 2]

除了不形成第一  $\text{BiVO}_4$  層之外，其它與試驗例 12 相同而得到積層體。將得到之積層體的斷面以 SEM 觀察，其結果顯示於第 17 圖。在 FTO 層上存在  $\text{BiVO}_4$  層之 s-m 相的緻密結晶。與試驗例 1 同樣地求取 s-m 相被覆率、z-t 相被覆率，則

s-m 相被覆率為 100%，z-t 相被覆率為 0%。

【0080】 參考例 2 之  $\text{BiVO}_4$  層的 X 光繞射圖案顯示於第 15 圖(c)。可確認到 s-m 相特有之繞射線，但未確認到 z-t 相特有之繞射線。

【0081】 [作為光電極之評價 2]

對試驗例 11、12 及參考例 2 得到之積層體，與上述[作為光電極之評價 1]同樣地作成  $\text{BiVO}_4$  電極。然後，於 3 極式之裝置中，將  $\text{BiVO}_4$  電極作為陽極、對向電極作為陰極而電性連接，以掃描速度 20 mV/秒來進行循環伏安測定。掃描時，斷續進行光的照射，慢慢降低電壓而測定。

【0082】 使用由試驗例 11、12 及參考例 2 得到之積層體作成的  $\text{BiVO}_4$  電極，照射模擬太陽光來進行循環伏安測定，結果得到如第 18 圖之電流—電壓曲線。

【0083】 雖然試驗例 11、12 之積層體之任一者皆包含 z-t 相及 s-m 相，但由試驗例 12 之積層體製作的  $\text{BiVO}_4$  電極顯示了高的光響應性。這被認為原因在於，試驗例 11 之積層體具有在 FTO 層上存在 z-t 相之  $\text{BiVO}_4$  層，且其上進一步散佈著 s-m 相之  $\text{BiVO}_4$  結晶的構造，相較於此，試驗例 12 之積層體則是在 FTO 層上存在 z-t 相之  $\text{BiVO}_4$  層，且其上存在緻密的 s-m 相之  $\text{BiVO}_4$  層。

【0084】 參考例 2 之積層體雖然在 FTO 層上形成緻密的 s-m 相  $\text{BiVO}_4$  層，但電流響應比試驗例 11、12 低下。由此結果，可知包含一個藉由微波輔助化學浴沈積法在基板上形成  $\text{BiVO}_4$  層的步驟是重要的。

**【符號說明】**

無。

**【生物材料寄存】**

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無。

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無。

**【序列表】** (請換頁單獨記載)

無。

# 公告本

## 發明摘要

※ 申請案號：103107656

C01G 31/00 (2006.01)  
C23C 18/16 (2006.01)  
B32B 9/00 (2006.01)  
B01J 23/22 (2006.01)  
B01J 35/02 (2006.01)  
B01J 37/00 (2006.01)

※ 申請日：2014 年 03 月 06 日

※IPC 分類：

### 【發明名稱】

釩酸鉍積層體之製造方法及釩酸鉍積層體

### 【中文】

本案提供一種嶄新的釩酸鉍積層體之製造方法及  $\text{BiVO}_4$  積層體。

本發明是在含有釩鹽與鉍鹽之前驅物溶液中配置可微波加熱之基板，藉由微波輔助化學浴沈積法（MW-CBD）而在前述基板上形成釩酸鉍層，並視需要進行焙燒處理，以製造釩酸鉍積層體。如此製造的釩酸鉍積層體可合適地利用於光觸媒和光電極等。

### 【英文】

無。

### 【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 6 圖。

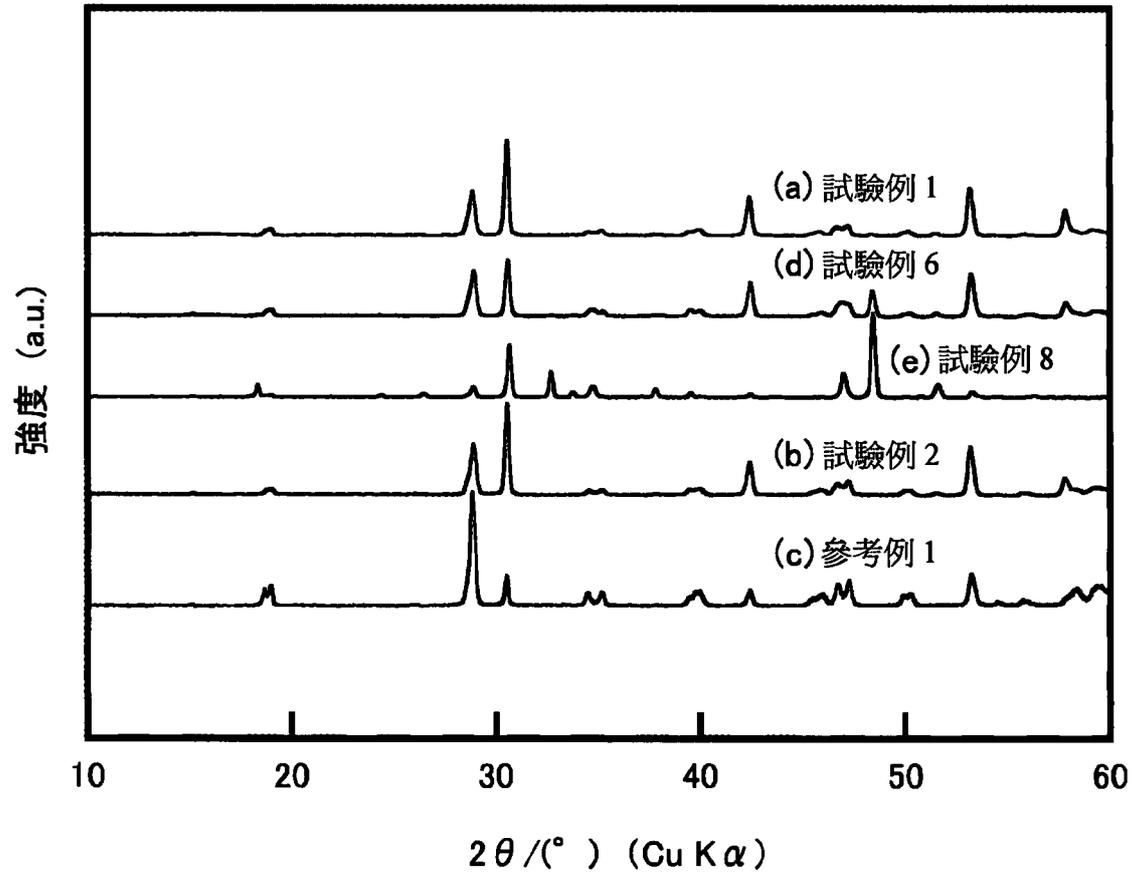
【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

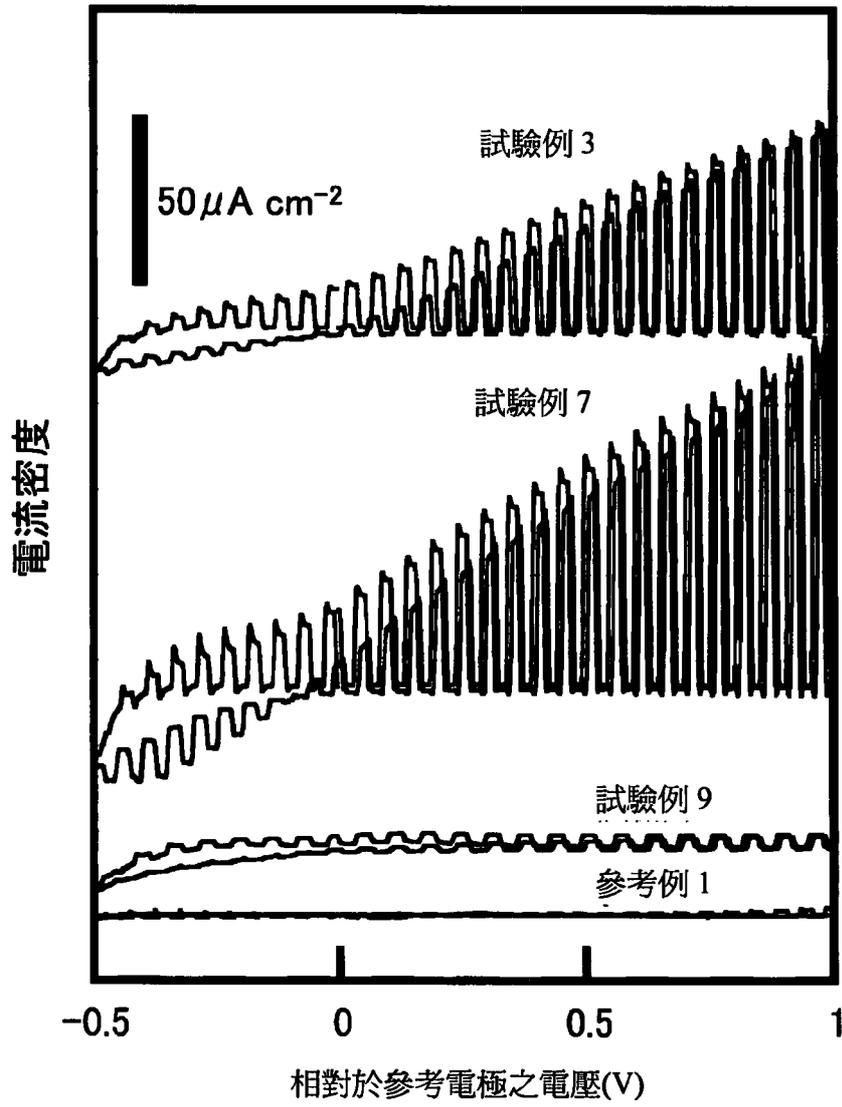
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

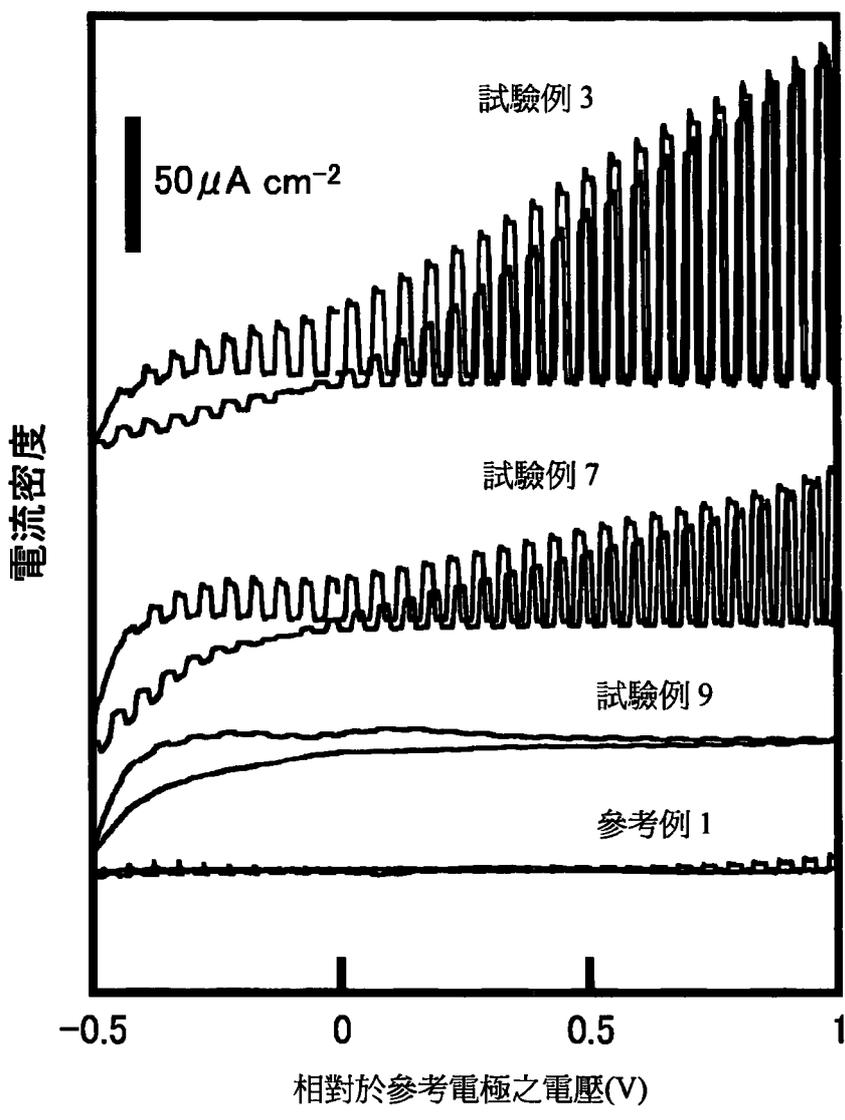
第 2 圖



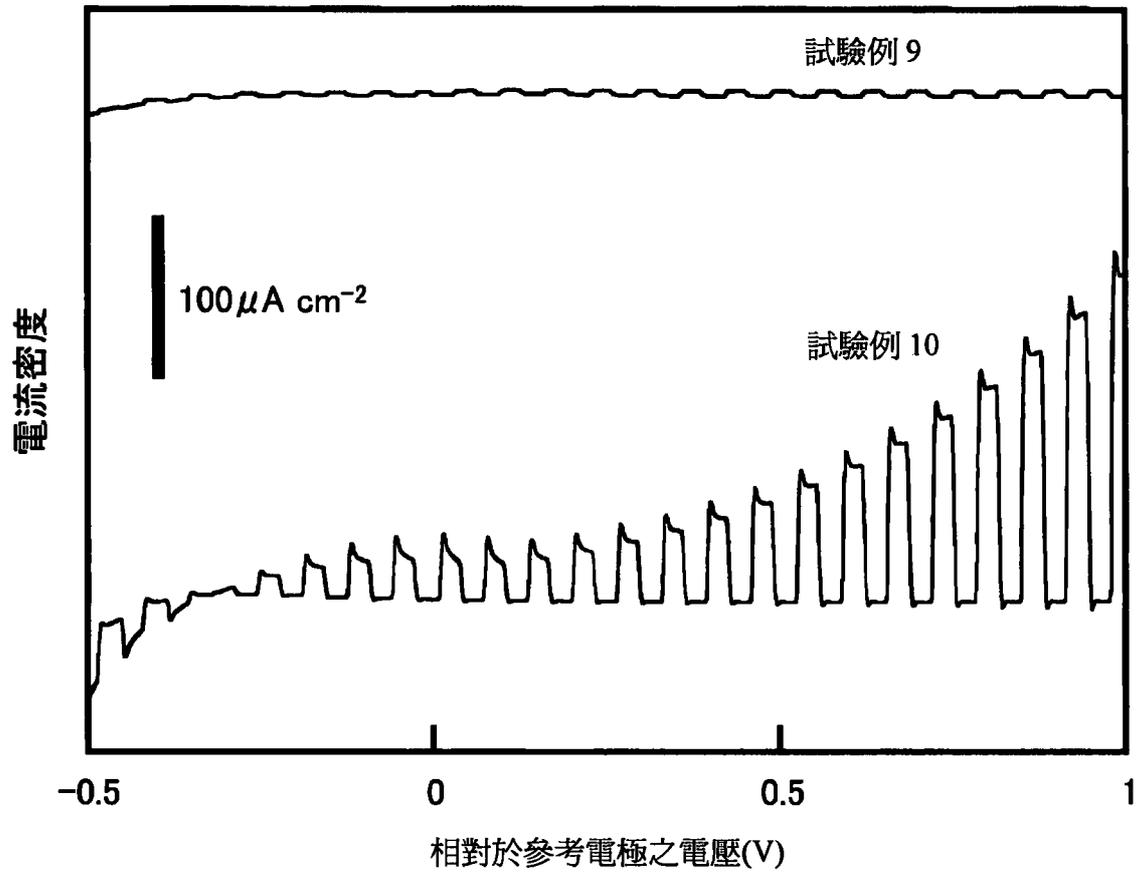
第9圖



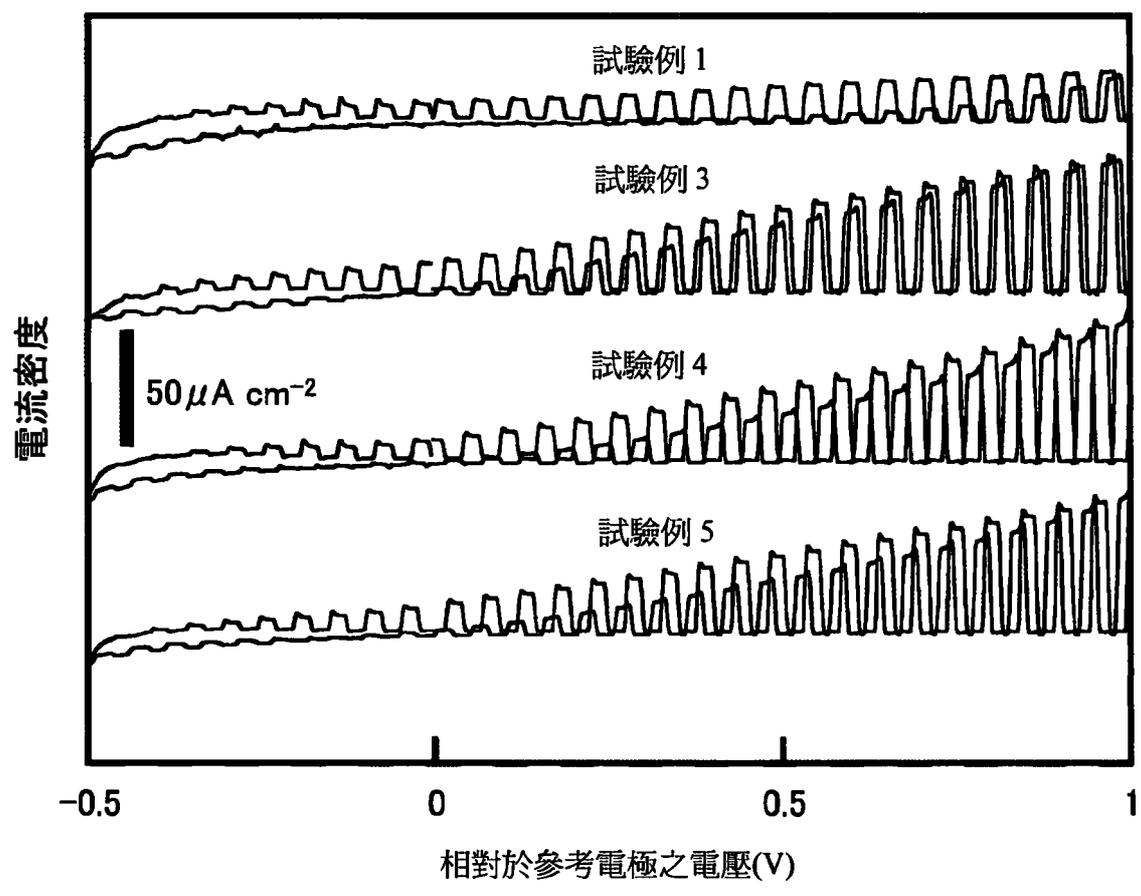
第 10 圖



第 11 圖



第 12 圖



# 公告本

## 發明摘要

※ 申請案號：103107656

C01G 31/00 (2006.01)  
C23C 18/16 (2006.01)  
B32B 9/00 (2006.01)  
B01J 23/22 (2006.01)  
B01J 35/02 (2006.01)  
B01J 37/00 (2006.01)

※ 申請日：2014 年 03 月 06 日

※IPC 分類：

### 【發明名稱】

釩酸鉍積層體之製造方法及釩酸鉍積層體

### 【中文】

本案提供一種嶄新的釩酸鉍積層體之製造方法及  $\text{BiVO}_4$  積層體。

本發明是在含有釩鹽與鉍鹽之前驅物溶液中配置可微波加熱之基板，藉由微波輔助化學浴沈積法（MW-CBD）而在前述基板上形成釩酸鉍層，並視需要進行焙燒處理，以製造釩酸鉍積層體。如此製造的釩酸鉍積層體可合適地利用於光觸媒和光電極等。

### 【英文】

無。

### 【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 6 圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

## 申請專利範圍

1. 一種鈳酸鈹積層體之製造方法，其包括下述步驟：

在含有鈳鹽與鈹鹽之前驅物溶液中配置可微波加熱之基板，藉由微波輔助化學浴沈積法（MW-CBD）而在前述基板上形成鈳酸鈹層。

2. 如請求項 1 所述之鈳酸鈹積層體之製造方法，其中，更包括將前述鈳酸鈹層進行焙燒處理之步驟。

3. 如請求項 1 所述之鈳酸鈹積層體之製造方法，其中，藉由改變選自下列之至少一者，來改變前述鈳酸鈹層的結晶相中的鈳石結構四方晶相及矽藻土結構單斜晶相的比例：對前述前驅物溶液之尿素添加的有無及添加量、以及用於前述微波輔助化學浴沈積法之微波的照射輸出及照射時間。

4. 如請求項 2 所述之鈳酸鈹積層體之製造方法，其中，藉由改變前述焙燒處理中的焙燒溫度及焙燒時間之至少一者，來改變前述鈳酸鈹層的結晶相中的鈳石結構四方晶相及矽藻土結構單斜晶相的比例。

5. 如請求項 1 所述之鈳酸鈹積層體之製造方法，其中，俯視前述鈳酸鈹層時，矽藻土結構單斜晶相的結晶在前述基板上所佔據的面積比例為 60~100%。

6. 如請求項 1 所述之鈳酸鈹積層體之製造方法，其中，包括下述步驟：

藉由前述微波輔助化學浴沈積法在前述基板上形成第一鈳酸鈹層之步驟；以及，

在前述第一鈳酸鈹層上塗佈含有鈳鹽與鈹鹽之前驅物塗佈溶液並進行焙燒，藉此在前述第一鈳酸鈹層上形成第二鈳酸鈹層之步驟。

7. 如請求項 6 所述之鈳酸鈹積層體之製造方法，其中，前述第一鈳酸鈹層的結晶相為鈳石結構四方晶相，前述第二鈳酸鈹層的結晶相為矽藻土結構單斜晶相。

8. 一種鈳酸鈹積層體，其是在透明基板上具有摻氟氧化錫膜，且在前述摻氟氧化錫膜上具有鈳酸鈹層之鈳酸鈹積層體，其中，於前述鈳酸鈹層之 X 光繞射圖案中，在  $2\theta = 31^\circ$  附近觀測之繞射線峰值大於在  $2\theta = 28^\circ$  附近觀測之繞射線峰值。