



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102534731 B

(45) 授权公告日 2014.09.24

(21) 申请号 201210020500.2

和功能.《化学物理学报》.2005, 第18卷(第5期), 第813页左栏第4段.

(22) 申请日 2012.01.21

审查员 祁红林

(73) 专利权人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市包河区金寨路
96号

(72) 发明人 张建武 侯纪伟 阮奇峰

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 王旭

(51) Int. Cl.

C25D 13/02 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4654231 A, 1987.03.31, 全文.

SU 1832136 A1, 1993.08.07, 全文.

靳艾平等. 电泳沉积法制备V2O5薄膜的结构

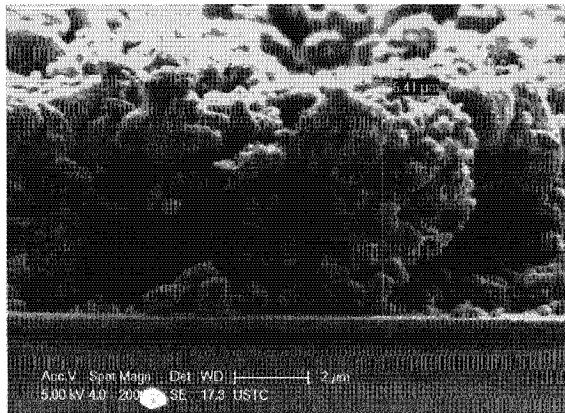
权利要求书1页 说明书5页 附图6页

(54) 发明名称

一种通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法

(57) 摘要

本发明提供一种制备二氧化钒薄膜的方法，其特征在于，先将二氧化钒粉体加入到溶剂中，然后加规定量碘单质、超声分散，制备出分散较好的悬浮液，作为电泳沉积液。使用导电衬底作电极，用直流电源来提供电压或电流，将电极放入到二氧化钒悬浮液中，通过调节电压、电流、沉积时间等在电极上直接得到二氧化钒沉积薄膜，自然晾干或烘干。本发明方法的特点在于先成相后成膜，电极上不发生电化学反应，沉积前后粉体的相不发生变化、克服了现有制备技术先成膜后成相而导致薄膜不纯的缺点。本发明膜厚可以控制，工艺简单，反应条件温和，沉积时间短，膜层生长速率快，稳定性高，废液可以循环利用，经济且无污染，适合大面积和大批量生产。



1. 一种通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法,包括以下步骤:
 - (1) 将二氧化钒粉体加入到带极性基团的有机溶剂中,形成悬浮液或溶胶;
 - (2) 向步骤(1)得到的悬浮液或溶胶中加入碘单质,分散均匀;
 - (3) 向步骤(2)中得到的悬浮液中放入电极,开始电泳沉积,沉积电压为10~100V,沉积时间为0.5~15.0分钟;电极保持平行,其间距为0.5~4.0cm;
 - (4) 将步骤(3)中在电极上得到的薄膜干燥,得到二氧化钒薄膜。
2. 如权利要求1所述的通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法,其特征在于:所述步骤(4)中在电极上沉积出来的薄膜与步骤(2)中加入的碘的量有如下关系,即,若碘的浓度小于或等于0.30mmol/L,在阳极上有二氧化钒薄膜沉积,若碘的浓度大于0.30mmol/L,在阴极上有二氧化钒薄膜沉积。
3. 如权利要求1所述的通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法,其特征在于:所述步骤(1)中加入的溶剂为:醇类;酮类;阴极电泳漆类;及以上溶剂的任意组合的混合溶剂,或以上溶剂中的一种以上与水的混合溶剂。
4. 如权利要求1所述的通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法,其特征在于:所述步骤(1)中加入的溶剂为:乙醇、异丙醇、丙酮、乙酰丙酮或丙烯酸体系;及以上溶剂的任意组合的混合溶剂,或以上溶剂中的一种以上与水的混合溶剂。
5. 如权利要求1所述的通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法,其特征在于:所述步骤(1)中得到的混合溶液中,二氧化钒粉体的浓度为0.05~16.00mg/ml。
6. 如权利要求1所述的通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法,其特征在于:所述步骤(1)中得到的混合溶液中,二氧化钒粉体的浓度为0.2~1.80mg/ml。
7. 如权利要求1所述的通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法,其特征在于:所述步骤(2)中加入的碘单质,其加入的浓度为大于0.6mmol/L且4.0mmol/L以下。
8. 如权利要求1所述的通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法,其特征在于:所述步骤(2)中加入的碘单质,其加入的浓度为0.6~2.0mmol/L。
9. 如权利要求1所述的通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法,其特征在于:所述步骤(2)中分散的时间为10~60分钟。
10. 如权利要求1所述的通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法,其特征在于:所述步骤(3)中放入的电极为导电基体/导电衬底,该导电基体/导电衬底选自不锈钢片、铁片、铜片、银片、铝片、铂片、镍片、锌片、导电合金、导电玻璃、导电聚合物和导电陶瓷。
11. 如权利要求1所述的通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法,其特征在于:所述步骤(3)中沉积电压为40~60V。
12. 如权利要求1所述的通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法,其特征在于:所述步骤(3)中沉积时间为1.0~3.0分钟。
13. 如权利要求1所述的通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法,其特征在于:所述步骤(3)中电极保持平行,其间距为1.0~2.0cm。
14. 如权利要求1所述的通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法,其特征在于:所述步骤(4)中,薄膜烘干的温度为20~80℃,烘干时间为20~100分钟。
15. 一种二氧化钒薄膜,其是利用权利要求1~9中任一项所述方法制造得到的。

一种通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电子材料与器件领域,尤其涉及到一种通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法。

背景技术

[0002] 二氧化钒是一种典型的热致相转变材料,在已知的相变材料中相转变温最接近室温的,其在68°C时发生可逆的结构相转变,从低温的单斜结构向高温的金红石结构转变。低于相转变温度时,呈现半导体相,电阻率,磁化率和红外光的透过率均很高,而高于相转变温度时,呈现金属相,电阻率,磁化率和红外光的透过率均发生突变,降到很低,具有非常明显的红外开关,电学开关及磁学开关性质。同时对其进行高价金属离子掺杂,可以实现对其相转变温度的人为调控,而其可逆的电学、磁学和红外开关性质不变。基于二氧化钒优异的光学,电学和磁学性质,其在建筑物的智能窗材料,热敏电阻,光电开关,光存储等方面有巨大的潜在应用。

[0003] 二氧化钒具有优异的光学,电学和磁学性质,促使着人们对其不停的研究,已经开发出很多制备二氧化钒的方法及工艺。中国专利(公开号CN101559981A)采用燃烧法制备二氧化钒,中国专利(公开号CN1522965A)采用水热法制备二氧化钒等等,但是二氧化钒的光学,电学和磁学开关性质的推广使用主要以二氧化钒薄膜的形式,而目前缺乏有效的制备二氧化钒薄膜的方法,使其推广使用受到了极大的限制。虽然中国专利(公开号CN101280413A),中国专利(公开号CN101265036A)均采用磁控溅射镀膜的方法在玻璃衬底上低温沉积二氧化钒薄膜,但其先成膜后成相的方法极易生成杂质相,其玻璃衬底需要高温加热,导致过高的能耗,达不到节能减排的目的,还不可避免的使用到大型的磁控溅射设备,不仅增加了生产成本,而且还需要精确的参数控制,不利于大规模的制备,也很大程度上限制了二氧化钒的推广使用,因此开发一种简易高效的制备二氧化钒薄膜的方法是一个技术的难点。

[0004] 电泳沉积是指依靠直流电场的作用,使胶体或悬浮液中的带电粒子定向移动,并沉积在具有相反电荷的一定形状电极上,任何可以制成细小微粒(粒径不大于30微米)或溶胶的固体材料,都可以进行电泳沉积,其适用范围包括金属、聚合物、碳化物、氧化物和无机盐类等。电泳沉积作为一种简易高效制备薄膜的方法目前还没有人将其应用到二氧化钒薄膜的制备领域。

发明内容

[0005] 本发明正是基于电泳沉积技术而完成的,本发明采用简单的方法,在不同的导电衬底上直接电泳沉积成功制备出二氧化钒薄膜,而且电极上不发生电化学反应,不改变二氧化钒粉体的结构和性质,先成相后成膜,克服了现有制备技术中先成膜后成相而导致薄膜中有很多杂相,进而严重影响其光学,电学和磁学开关性质的缺点。本发明工艺简单,不需要任何大型设备,反应条件温和,成膜速度快,稳定性高,废液可以循环利用,经济无污

染,适合大规模的推广使用。

[0006] 即,本发明提供一种通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法,其先成相后成膜,解决了目前制备二氧化钒薄膜需要先成膜后成相,从而导致薄膜中存在很多杂相,进而严重影响其光学、电学和磁学开关性质的问题。现有的制备技术还需要价格高昂的大型设备,控制复杂的参数,而且还有原料利用率不高、不能大量制备等缺点,无形中增加了生产成本,限制了其推广使用。而本发明克服了现有制备技术的诸多不足之处,完善了二氧化钒薄膜的制备方法,其具体技术方案如下:

[0007] (1) 将二氧化钒粉体加入到溶剂中,形成悬浮液或溶胶;

[0008] (2) 向步骤(1)得到的悬浮液或溶胶中加入碘单质,分散均匀;

[0009] (3) 向步骤(2)中得到的悬浮液中放入电极,开始电泳沉积;

[0010] (4) 将步骤(3)中在电极上得到的薄膜干燥,得到二氧化钒薄膜。

[0011] 本发明还提供一种二氧化钒薄膜,其是通过上述方法制造得到的。

[0012] 本发明制备的二氧化钒薄膜,直接采用市售的或者预先制备好的二氧化钒粉体,加入溶剂和少量的碘单质,搅拌混合,超声分散均匀后,作为电泳沉积液,然后放入清洗好的电极开始电泳沉积镀膜,该方法不需要大型设备,不改变沉积前后二氧化钒粉体的结构和性质,其工艺简单,可操作性强,成膜速度快,容易控制,原料利用率高,废液可以多次循环利用,适合规模化生产。

附图说明

[0013] 图1为实施例1沉积前的二氧化钒粉体的XRD谱图。

[0014] 图2为实施例1沉积后的二氧化钒薄膜的XRD谱图。

[0015] 图3为实施例1沉积制备后二氧化钒薄膜的SEM图片。

[0016] 图4为实施例1沉积制备的二氧化钒薄膜图片。

[0017] 图5为实施例2沉积制备的二氧化钒薄膜图片。

[0018] 图6为实施例3沉积制备的二氧化钒薄膜图片。

具体实施方式

[0019] 本发明提供一种通过电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法,所述方法包括以下步骤:

[0020] (1) 将二氧化钒粉体加入到溶剂中,形成悬浮液或溶胶;

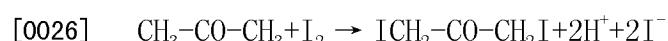
[0021] (2) 向步骤(1)得到的悬浮液或溶胶中加入碘单质,分散均匀;

[0022] (3) 向步骤(2)中得到的悬浮液中放入电极,开始电泳沉积;

[0023] (4) 将步骤(3)中在电极上得到的薄膜干燥,得到二氧化钒薄膜。

[0024] 本发明还提供一种通过所述电泳沉积制备二氧化钒薄膜的方法制备的制备二氧化钒薄膜。

[0025] 其中,通过添加一定量的碘单质,使悬浮液颗粒更容易带上电荷,如不添加少量的碘,沉积的效率稍差一些,加入碘,有机物中(例如:丙酮)的邻近羰基官能团的碳原子发生碘化作用:



[0027] 二氧化钒悬浮液颗粒吸附 H⁺ 和 I⁻, 从而带上电荷。

[0028] 本发明中使用的二氧化钒粉体采用通用的市售产品即可, 也可以采用如下步骤制备, 将 20ml 甲醛和 0.0025mol V₂O₅ 混合, 磁力搅拌约 1h 后加入 60ml 去离子水转移到 100ml 高压釜中, 在 180℃ 下保持 24h, 自然冷却到室温, 收集沉淀物, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤 5 ~ 6 次。最后在烘箱中 60℃ 下烘干 10h, 得到蓝灰色的 VO₂(B) 粉体。将得到的粉末置于管式马弗炉中, 在氩气氛围中 500℃ 热处理 6h, 然后自然冷却到室温, 即得到 VO₂(M) 粉体。

[0029] 步骤 (1) 中二氧化钒的浓度优选 0.05 ~ 16.00mg/ml, 更优选 0.2 ~ 1.8mg/ml。

[0030] 步骤 (1) 中使用的溶剂通常为 : 醇类, 如乙醇, 异丙醇等; 酮类, 如丙酮, 乙酰丙酮等; 阴极电泳漆类, 如丙烯酸体系等; 及以上溶液的任意组合的混合溶液。

[0031] 步骤 (1) 中的搅拌时间优选为 5 ~ 90 分钟。

[0032] 步骤 (2) 中, 加入的碘单质的浓度优选大于 0.0mmol/L 且 4.0mmol/L 以下, 更优选 0.6 ~ 2.0mmol/L; 搅拌时间优选为 10 ~ 60 分钟, 超声分散时间优选为 10 ~ 60 分钟。

[0033] 步骤 (3) 中放入的电极为导电基体 / 导电衬底, 该导电基体 / 导电衬底选自不锈钢片、铁片、铜片、银片、铝片、铂片、镍片、锌片、导电合金、导电玻璃、导电聚合物和导电陶瓷; 沉积电压优选 10 ~ 100V, 更优选 30 ~ 50V, 沉积时间优选 0.5 ~ 6.0 分钟, 更优选 1.5 ~ 2.5 分钟; 电极保持平行, 其间距优选 0.5 ~ 4.0cm, 更优选 1.0 ~ 2.0cm。

[0034] 步骤 (4) 中在电极上沉积出来的薄膜与步骤 (2) 中加入的碘的量有如下关系, 即: 若碘的浓度小于或等于 0.30mmol/L, 阳极上有二氧化钒薄膜沉积, 若碘的浓度大于 0.30mmol/L, 阴极上有二氧化钒薄膜沉积, 其烘干的温度优选为 20 ~ 80℃, 烘干时间优选为 20 ~ 100 分钟。

[0035] 下面通过下述实施例来详细说明本发明, 但并不限制本发明的内容:

[0036] 仪器及型号:

[0037] 场发射扫描电子显微镜, 型号: Sirion200。

[0038] TTR-III 样品水平型大功率 X 射线粉末衍射仪, 采用 Cu-K α 射线 ($\lambda = 1.541841\text{\AA}$), 扫描速率 8° /min, 管电压 40KV, 管电流 200mA

[0039] 直流稳压电源, 型号: IT6834

[0040] 实施例 1:

[0041] (1) 称量 50mg 的二氧化钒粉体放入到 30ml 丙酮中, 配置浓度为 1.67mg/ml 的悬浮液, 搅拌 15 分钟;

[0042] (2) 向步骤 (1) 中的悬浮液中加入 0.021mmol 的碘单质 (国药集团, 分析纯), 超声分散 20 分钟;

[0043] (3) 用清洗好的 FTO 导电玻璃作为电极, 尺寸大小为: 长 2.5cm, 宽 2.0cm, 放入到步骤 (2) 中超声分散的悬浮液中, 用直流电源提供 50V 的电压, 加到两电极上, 两电极平行放置, 间距为 2.0cm, 沉积时间为两分钟;

[0044] (4) 将步骤 (3) 中阴极上沉积的二氧化钒薄膜放入烘箱中, 40℃, 30 分钟烘干, 得到 FTO 导电玻璃为衬底的二氧化钒薄膜。

[0045] 本实施例所用的二氧化钒粉体的 XRD 谱图如说明书附图 1 所示, 得到的 FTO 导电玻璃为衬底的二氧化钒薄膜的 XRD 谱图如说明书附图 2 所示, 电泳沉积成膜后的 XRD 谱图

在 (011), (-211), (-212), (220), (022) 的特征峰没有变化, SnO_2 的特征峰为 (110), (101), (200), (211), (310), (301), 主要来源是 FTO 导电玻璃基底。本发明所采用的 FTO 导电玻璃是由日本板硝子公司生产, 型号 TCO-15, 在 2.2mm 厚的普通玻璃上镀一层 350nm 厚的掺氟 SnO_2 导电薄膜。

[0046] 二氧化钒薄膜的 XRD 谱图说明电泳沉积过程没有发生电化学反应, 粉体和衬底的结构没有发生变化, 完全保留了粉体的结构和性质, 从而避免了目前现有制备二氧化钒薄膜技术中, 先成膜后成相, 从而产生杂相, 进而影响其性质的巨大缺点。

[0047] FTO 导电玻璃为衬底二氧化钒薄膜 SEM 图片如说明书附图 3 所示, 二氧化钒薄膜的厚度为 6.4 微米, 薄膜不是很致密, FTO 导电玻璃为衬底的二氧化钒薄膜图片如说明书附图 4 所示, 总体上比较均匀致密, 薄膜与 FTO 导电玻璃衬底结合比较好, 不易脱落。

[0048] 实施例 2 :

[0049] (1) 称量 20mg 的二氧化钒粉体放入到 30ml 的乙酰丙酮溶液中, 配置浓度为 0.67mg/ml 的悬浮液, 搅拌 30 分钟;

[0050] (2) 向步骤 (1) 中的悬浮液中加入 0.048mmol 的碘单质 (国药集团, 分析纯), 超声分散 40 分钟;

[0051] (3) 用清洗好的铜片作为电极, 尺寸大小为: 长 3.0cm, 宽 2.5cm, 放入到步骤 (2) 中超声分散的悬浮液中, 用直流电源提供 30V 的电压, 加到两电极上, 两电极平行放置, 间距为 1.0cm, 沉积时间为三分钟;

[0052] (4) 将步骤 (3) 中在阴极上沉积的二氧化钒薄膜放入烘箱中, 60°C, 20 分钟烘干, 得到铜片为衬底的二氧化钒薄膜。

[0053] 本实施例所得到的铜片为衬底的二氧化钒薄膜图片如说明书附图 5 所示, 总体上比较均匀致密, 而且和铜片衬底结合的比较好, 长时间放置薄膜不易脱落。

[0054] 实施例 3 :

[0055] (1) 称量 30mg 二氧化钒粉体加入到 30ml 的阴极透明电泳漆和水的混合溶液中, 其中阴极透明电泳漆和水的体积比为 6 : 1, 配置浓度为 1.0mg/ml 的悬浮液, 搅拌 80 分钟;

[0056] (2) 向步骤 (1) 中的悬浮液中加入 0.09mmol 的碘单质 (国药集团, 分析纯), 超声分散 50 分钟;

[0057] (3) 用清洗好的 FTO 导电玻璃作为电极, 尺寸大小为: 长 2.5cm, 宽 2.0cm, 放入到步骤 (2) 中超声分散的悬浮液中, 用直流电源提供 70V 的电压, 加到两电极上, 两电极平行放置, 间距为 2.0cm, 沉积时间为三分钟;

[0058] (4) 将步骤 (3) 中阴极上沉积的二氧化钒薄膜放入烘箱中, 80°C, 90 分钟烘干, 得到 FTO 导电玻璃为衬底的二氧化钒薄膜。

[0059] 本实施例所得到的 FTO 导电玻璃为衬底的二氧化钒薄膜图片如说明书附图 6 所示, 总体上比较均匀致密, 表面光滑和 FTO 导电玻璃衬底结合的比较好, 长时间放置薄膜不脱落。

[0060] 实施例 4 :

[0061] (1) 称量 5mg 二氧化钒粉体加入到 60ml 的无水乙醇溶液中, 配置浓度为 0.08mg/ml 的悬浮液, 搅拌 20 分钟;

[0062] (2) 向步骤 (1) 中的悬浮液中加入 0.006mmol 的碘单质 (国药集团, 分析纯), 超

声分散 30 分钟；

[0063] (3) 用清洗好的 FTO 导电玻璃作为电极, 尺寸大小为 : 长 2.5cm, 宽 2.0cm, 放入到步骤 (2) 中超声分散的悬浮液中, 用直流电源提供 80V 的电压, 加到两电极上, 两电极平行放置, 间距为 3.5cm, 沉积时间为五分钟；

[0064] (4) 将步骤 (3) 中阳极上沉积的二氧化钒薄膜放置在空气中, 自然晾干, 得到 FTO 导电玻璃为衬底的二氧化钒薄膜。

[0065] 实施例 5 :

[0066] (1) 称量 150mg 二氧化钒粉体加入到 20ml 的丙酮溶液中, 配置浓度为 7.5mg/ml 的悬浮液, 搅拌 50 分钟；

[0067] (2) 向步骤 (1) 中的悬浮液中加入 0.06mmol 的碘单质 (国药集团, 分析纯), 超声分散 30 分钟；

[0068] (3) 用清洗好的 FTO 导电玻璃作为电极, 尺寸大小为 : 长 2.5cm, 宽 2.0cm, 放入到步骤 (2) 中超声分散的悬浮液中, 用直流电源提供 20V 的电压, 加到两电极上, 两电极平行放置, 间距为 0.8cm, 沉积时间为五分钟；

[0069] (4) 将步骤 (3) 中阴极上沉积的二氧化钒薄膜放入到烘箱中 50℃, 40 分钟烘干, 得到 FTO 导电玻璃为衬底的二氧化钒薄膜。

[0070] 以上实施例的结果经过精确的测试, 均实现了二氧化钒薄膜的制备。即, 本发明制造方法与现有的制备方法相比, 具有操作简单, 对设备要求极低, 原料利用率高, 废液循环利用, 绿色无污染等显著的优点。

[0071] 以上结合附图对本发明的具体实施方式作了详细的说明, 但这些说明不能被理解为限制本发明的范围, 本发明的保护范围由随附的权利要求书限定, 任何在本发明权利要求基础之上的改动都视为本发明的保护范围。

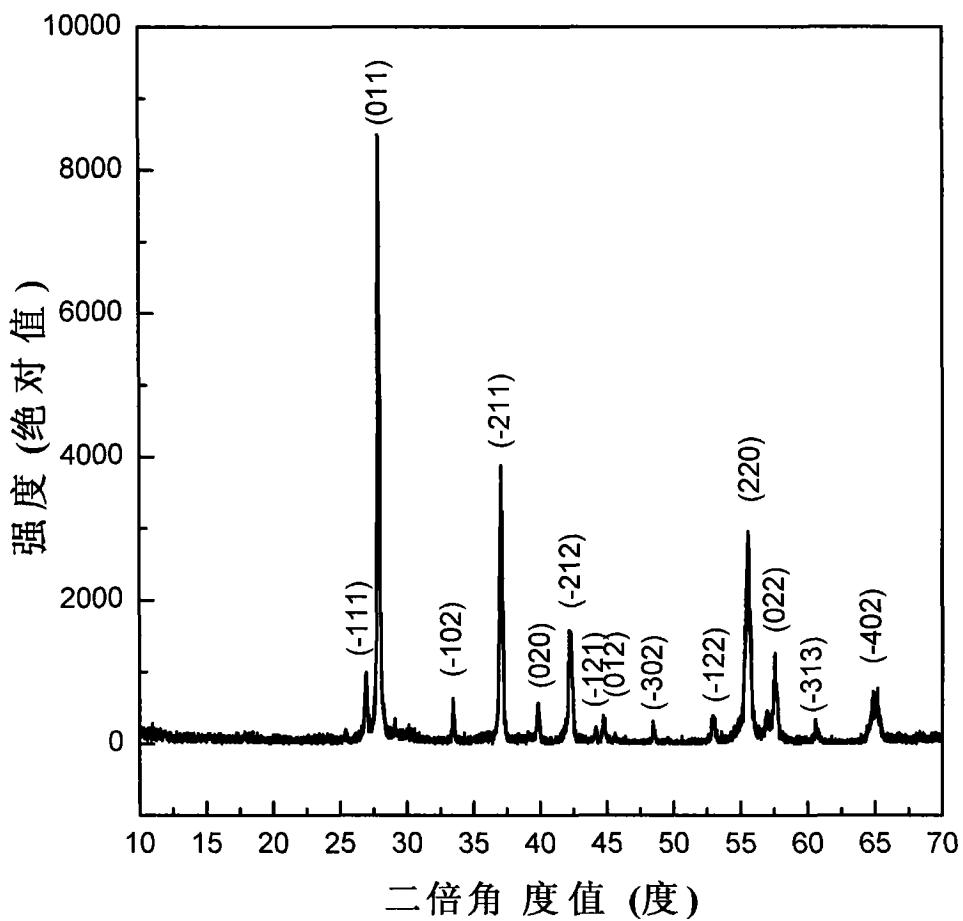


图 1

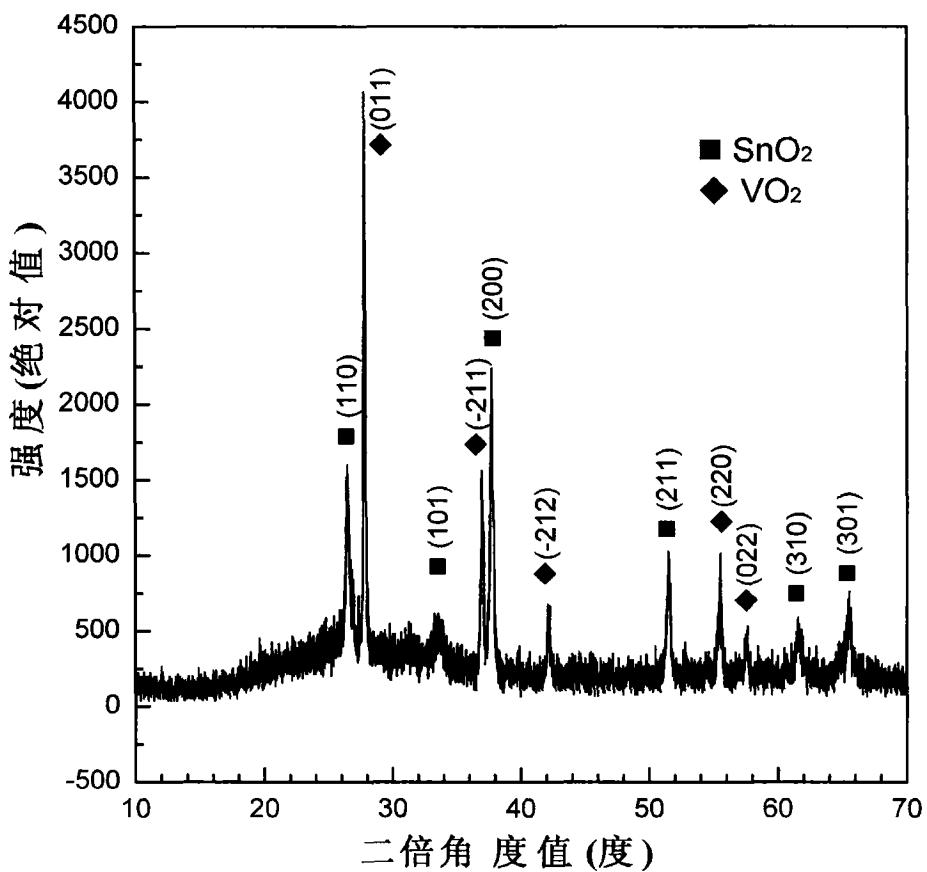


图 2

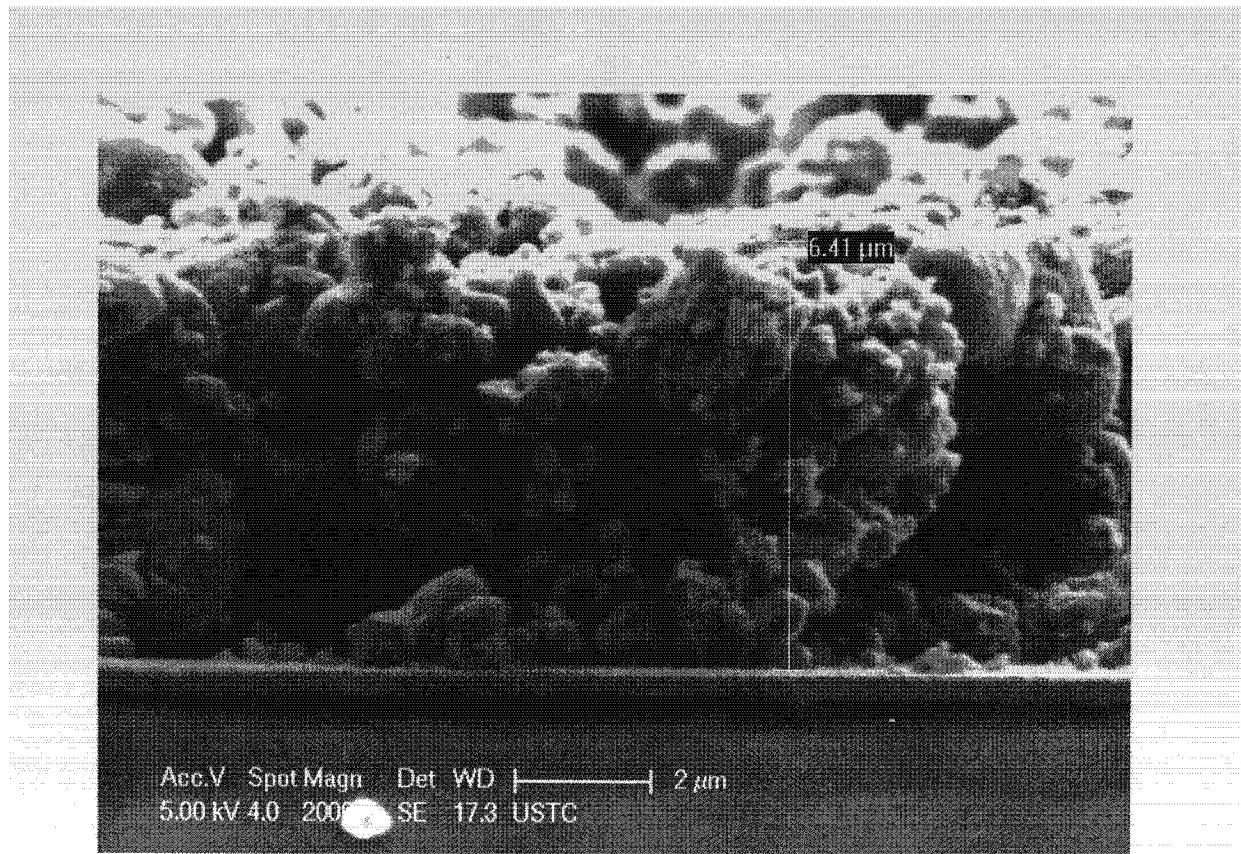


图 3

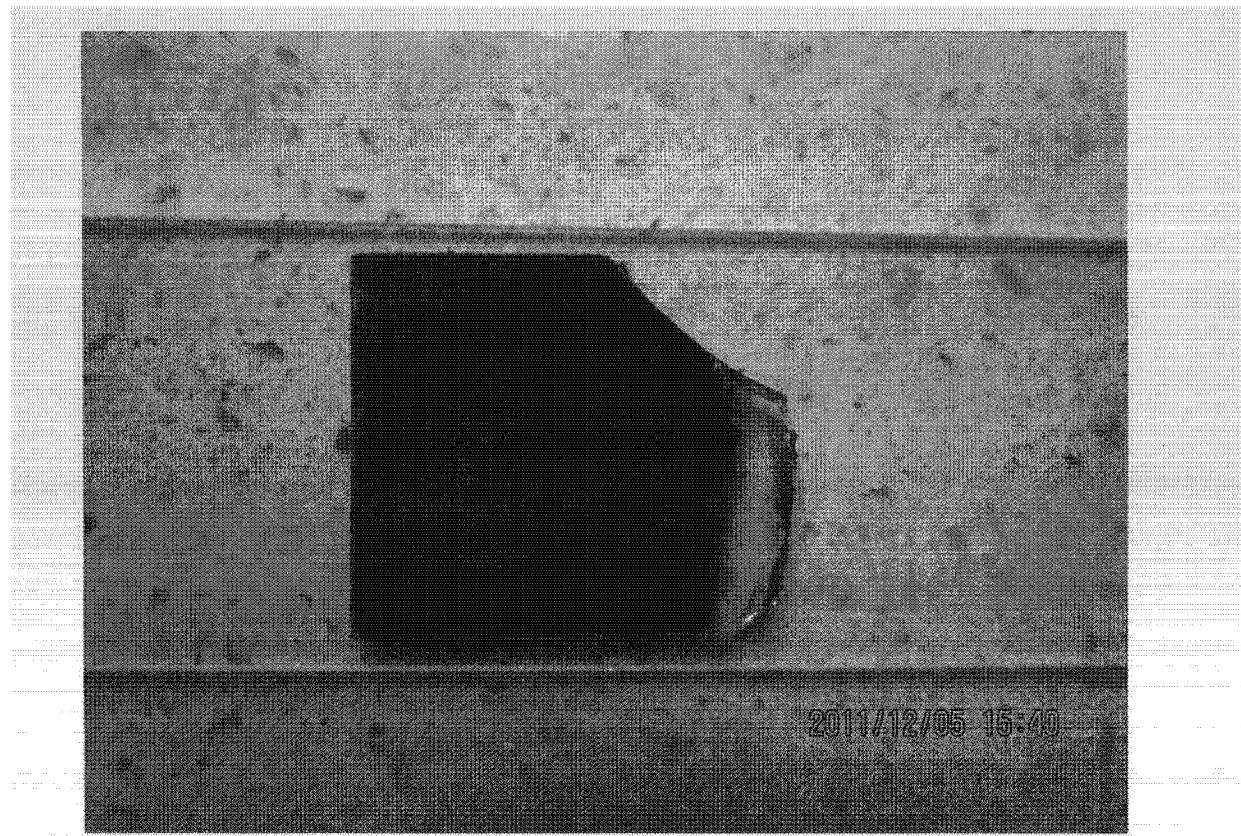


图 4

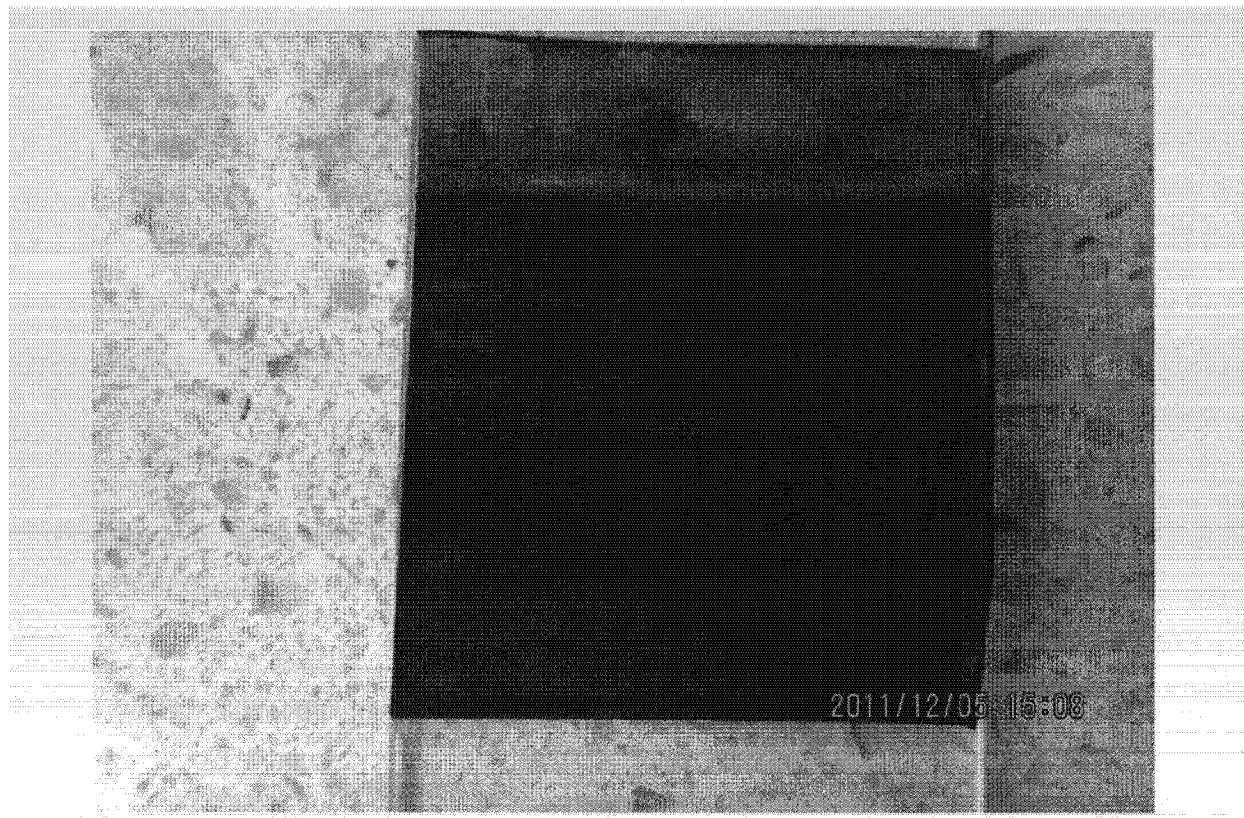


图 5

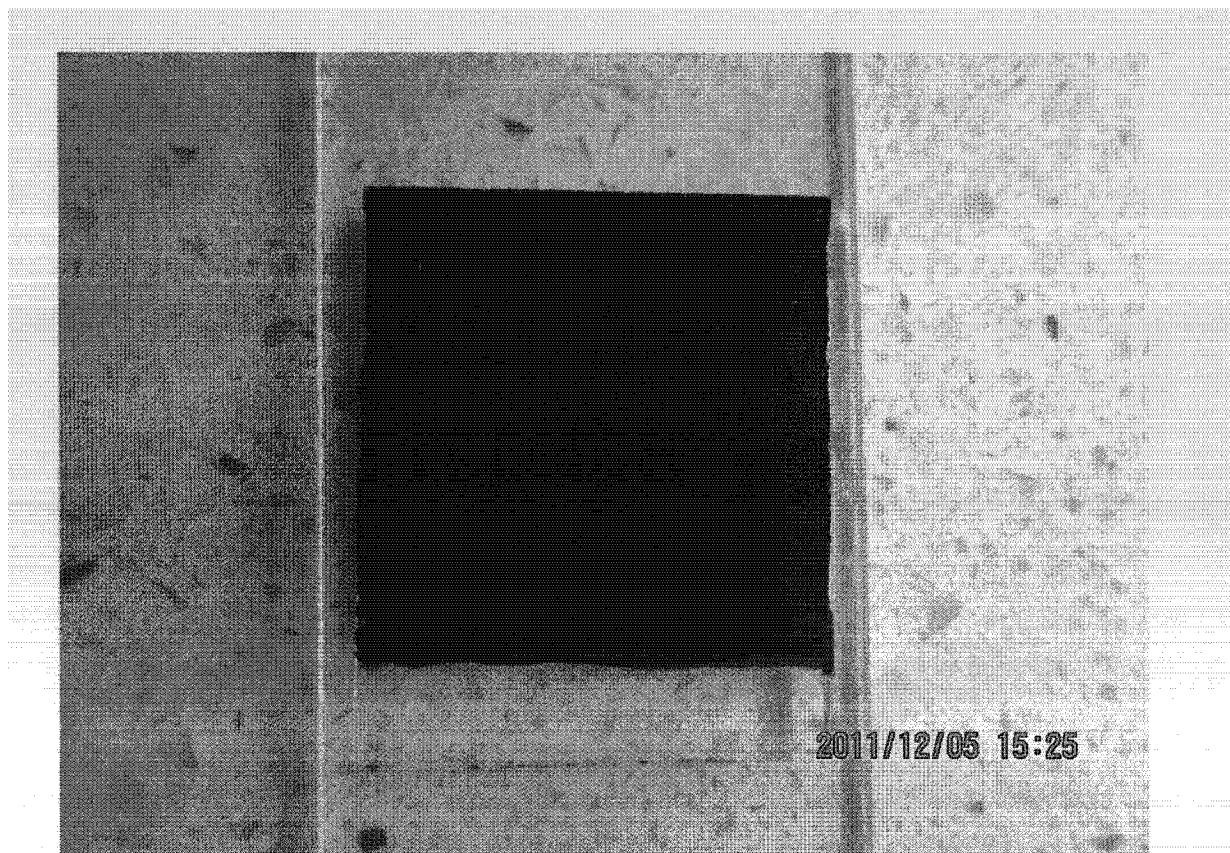


图 6