

WO₃/ZnWO₄ 复合薄膜的制备及其光电化学性能

聂德财, 杨继凯*, 杨雪, 游海涛, 王国政

(长春理工大学 物理学院, 吉林 长春 130022)

摘要: 采用水热法在导电玻璃 (FTO) 上制备 WO₃ 纳米薄膜, 然后通过改变水热反应时长 (1、3、5 h) 在 WO₃ 纳米薄膜上成功制备了 WO₃/ZnWO₄ 复合薄膜。利用 XRD 和 SEM 对 WO₃/ZnWO₄ 复合薄膜样品的组成结构及形貌进行分析。并对 WO₃/ZnWO₄ 复合薄膜样品进行吸收光谱测试、光电流测试、光电催化测试和交流阻抗测试。结果表明, 在 1.6 V 时模拟太阳光照射下, 单一 WO₃ 纳米薄膜光电流密度为 1.61 mA/cm², 光电催化效率约为 42.9%。WO₃/ZnWO₄ 复合薄膜样品相较于单一 WO₃ 纳米薄膜, 其光吸收特性、光电流特性及光电催化活性显著提升。且水热反应 3 h 的 WO₃/ZnWO₄ 复合薄膜样品相较于水热反应 1 和 5 h 的 WO₃/ZnWO₄ 复合薄膜样品具有更优的光电化学性能, 其光电流密度达到 2.49 mA/cm², 光电催化效率约为 61.8%。

关键词: WO₃; ZnWO₄; 光电流; 光电催化; 功能材料

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 01-0108-06

Preparation of WO₃/ZnWO₄ composite film and its photoelectrochemical performance

NIE Decai, YANG Jikai*, YANG Xue, YOU Haitao, WANG Guozheng

(School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, Jilin, China)

Abstract: WO₃ nano-film was prepared by hydrothermal method on conductive glass (FTO). Then, WO₃/ZnWO₄ composite films were successfully prepared on WO₃ nano-film with different hydrothermal reaction time (1, 3, 5 h). The composition, structure and morphology of WO₃/ZnWO₄ composite film samples were analyzed by XRD and SEM. The WO₃/ZnWO₄ composite film samples were tested by absorption spectrum, photocurrent, photoelectric catalysis and AC (alternating current) impedance. The results showed that the photocurrent density of single WO₃ nano-film was 1.61 mA/cm², and the photoelectric catalytic efficiency was about 42.9%, under 1.6 V and simulated sunlight conditions. The light absorption characteristics, photocurrent characteristics and photoelectric catalytic activity of WO₃/ZnWO₄ composite film samples were better than those of single WO₃ nano-film. Moreover, the WO₃/ZnWO₄ composite film with hydrothermal reaction of 3 h had the best photoelectrochemical performance compared with those with hydrothermal reaction of 1 and 5 h. Its photocurrent density reached 2.49 mA/cm², and its photoelectric catalytic efficiency was about 61.8%.

Key words: WO₃; ZnWO₄; photocurrent; photoelectric catalysis; functional materials

随着工业的快速发展, 能源的消耗迅速增加, 人们为探索新型环保材料进行了大量研究, 具有良好光电性能的半导体材料成为近年来的研究热点^[1-6]。WO₃ 作为典型的 *n* 型过渡金属氧化物, 具有对可见光利用率高、价带孔具有较强的氧化能力和无毒等优点^[7], 广泛地应用于水分解、光催化等领域^[8-16]。

然而, 单一 WO₃ 纳米材料存在表面活性位点较少、电子空穴易复合的特点, 影响着 WO₃ 纳米材料的光电化学反应速率及其应用和发展。为解决以上问题, 研究人员发现将 WO₃ 纳米材料与三元金属钨酸盐材料复合可有效改善单一 WO₃ 纳米材料的劣势^[17-22]。另一方面, ZnWO₄ 作为近年来备受关注的三元金属

收稿日期: 2021-06-15; 定用日期: 2021-10-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210609

基金项目: 国家自然科学基金 (51502023, 11874091); 吉林省科技厅研发项目 (20200201077JC, 20190701024GH, 20180201033GX, 20190302125GX); 吉林省教育厅资助项目 (JKH20181103KJ, JJKH20190588KJ, JJKH20200777KJ)

作者简介: 聂德财 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 2442321567@qq.com。联系人: 杨继凯 (1982—), 男, 副教授, E-mail: jikaiyang0625@163.com。

钨酸盐材料^[23-27], 具有较宽的带隙(3.8~5.7 eV)^[28], 较高的量子效率和较强的催化活性^[29]。将 WO_3 与 ZnWO_4 材料复合构成异质结, 不仅可以有效扩展材料光响应的范围, 还可以促进异质结界面处的电荷分离与转移, 弥补单一 WO_3 纳米材料的不足, 有效提高其光电化学性能。

到目前为止, 有关 WO_3 与 ZnWO_4 复合材料的光电化学性能研究报道还很少。LEONARD 等^[30]通过浸渍法制备 $\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料。结果表明, Zn/W 原子个数百分比为 9% 的 $\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料与单一 WO_3 相比, 光电流增加了 2.5 倍。KEEREETA 等^[31]采用微波辅助溶剂热法合成 ZnWO_4 纳米粒子, 随后采用初湿浸渍法将 WO_3 载入到 ZnWO_4 基体中形成 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合物。结果表明, $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合材料大大提高了对亚甲基蓝的光催化降解性能。LIN 等^[24]以 $\text{K}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体原位反应制备了 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合粉体。结果表明, $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合粉体表现出优异的光催化活性。综上所述, $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合材料可通过浸渍法、水热法以及原位反应合成法所制备。但浸渍法进行复合薄膜制备时, 外界环境因素影响较大, 所制备的薄膜不均匀、形貌不规则且工艺重复性较差; 而水热法和原位反应合成法所制备的都是无基底的复合材料, 限制了 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合材料在光电化学方面的应用。目前, CUI 等^[32]通过两步水热法在 FTO 基底上成功合成了不同 Zn 源浓度的 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合材料, 这种两步水热法在一定程度上弥补了浸渍法以及原位反应合成法的一些缺点。然而, CUI 团队仅研究了 Zn 源浓度对 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合材料光电流密度的影响, 并没有针对水热时长这一影响因素展开研究, 这为提高 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合材料光电流密度指出新的研究方向。

本文通过操作简单的水热法在 FTO 上制备 WO_3 纳米薄膜材料, 制备过程不易引入杂质且产物纯度高、形貌可控、分散性好。然后以制备好的 WO_3 薄膜材料为基底, 在其上生长不同水热时长的 ZnWO_4 纳米材料, 制备均匀且稳定性强的 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜。研究不同水热反应时长对 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合材料光电流密度及光电催化性能的影响, 并通过对复合材料进行光催化、电催化测试对比分析光电催化的优势。以期对 $\text{WO}_3/\text{金属钨酸盐}$ 材料体系的理论研究提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

丙酮 (CH_3COCH_3)、异丙醇 [$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$]、

甲醇 (CH_3OH)、盐酸 (HCl , 质量分数为 36%~38%)、过氧化氢 (质量分数为 30%), AR, 北京化工厂; 偏钨酸铵 [$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$], AR, 上海麦克林生化科技有限公司; 无水硫酸钠 (Na_2SO_4), AR, 西陇化工股份有限公司; 亚甲基蓝 ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$), AR, 天津市光复精细化工研究所; 醋酸锌 [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$], AR, 国药集团化学试剂有限公司; N719 染料, Solaronix SA 公司; 去离子水为实验室自制。

高压管式炉 (OFT-1200X), 合肥科晶材料技术有限公司; 扫描电子显微镜 (S-4800), 日立高新技术公司; 电化学工作站 (CHI660E), 上海辰华仪器有限公司; 氙灯稳流光源 (PLS-SXE300), 北京泊菲莱科技有限公司; X 射线衍射仪 (D8 FOCUS), 德国布鲁克 AXS 公司。

1.2 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的制备

1.2.1 WO_3 纳米薄膜的制备

将导电玻璃 (FTO, 1.5 cm×2.5 cm) 依次放入丙酮、异丙醇、甲醇、去离子水中超声波清洗 15 min, 清洗结束后的 FTO 用氮气吹干, 然后使用万用表确认吹干后的导电玻璃的导电面, 放一旁备用。

取 1 g 偏钨酸铵, 在室温下溶于 95 mL 去离子水中, 并搅拌至完全溶解, 然后向其中加入 3 mL 盐酸搅拌 10 min, 最后加入 2 mL 过氧化氢搅拌 1 h, 得到水热反应溶液。

取 3 mL 水热反应溶液加入到聚四氟乙烯内衬中, 将 FTO 导电面朝下浸入水热反应溶液, 将反应釜升温至 160 °C 水热反应 4 h; 反应完毕, 冷却至室温后取出样品, 用去离子水多次冲洗, 氮气吹干, 最后将样品放入管式炉在 500 °C 下退火 60 min, 制备得到 WO_3 纳米薄膜。

1.2.2 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的制备

取 3 mL 水热反应溶液 [3 mmol/L $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的乙醇溶液] 加入到聚四氟乙烯内衬中, 将所制备的 WO_3 纳米薄膜样品长有薄膜的一面朝下倾斜放入内衬中且浸入溶液, 然后于 180 °C 水热反应不同时长 (1、3、5 h), 反应完毕, 冷却至室温后, 取出样品, 用去离子水多次冲洗, 氮气吹干, 最后将样品放入管式炉在 500 °C 下退火 60 min, 制备得到 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜样品。按 ZnWO_4 水热时长将复合薄膜样品分别命名为 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -1h、 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h、 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -5h。

1.3 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的吸附性能测试

分别取 50 mL 浓度为 0.2 mmol/L 的 N719 染料 (无水乙醇为溶剂) 于 5 个 100 mL 烧杯中, 然后将几何面积相同的 FTO、 WO_3 纳米薄膜以及不同水热时长 (1、3 和 5 h) 的 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜样品分

别置于上述溶液中,用保鲜膜封闭,避光条件下浸泡 72 h 以达到吸附平衡。通过离心取上层清液,用紫外-可见分光光度计测试其吸光度,从而计算出 N719 染料浓度,按式(1)计算不同薄膜样品的染料吸附量,按式(2)计算降解效率:

$$\text{吸附量}=(c_0-c)V/A \quad (1)$$

$$\text{降解效率}/\%=(1-c/c_0)\times 100 \quad (2)$$

式中: c_0 为 N719 染料原始浓度, mmol/L; c 为薄膜样品吸附后的 N719 染料浓度, mmol/L; V 为上层清液体积, L; A 为薄膜样品几何面积, cm^2 。

1.4 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的光电性能测试

以待测薄膜样品为工作电极,铂网为对电极, Ag/AgCl 为参比电极的典型三电极体系连接电化学工作站,进行薄膜样品的光电性能测试。

1.4.1 光电流测试

配制电解质溶液(0.01 mol/L Na_2SO_4 水溶液),每次测试量取 90 mL 电解质溶液,打开 50 mW/cm^2 的氙灯光源,调节光路使光可透过溶液并照射到薄膜样品(光源到薄膜表面距离为 20 cm),使用电化学综合测试工作站对 WO_3 薄膜样品和不同水热反应时长的 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜样品进行光电流测试。

1.4.2 电催化测试

配制电解质溶液(6.0 mg/L 亚甲基蓝和 0.01 mol/L 硫酸钠水溶液),每次测试量取 90 mL 电解质溶液,通过电化学工作站施加 1.6 V 电压,每隔 30 min 使用紫外-可见分光光度计对反应池中混合电解质溶液的降解情况进行监测。

1.4.3 光催化测试

配制电解质溶液(6.0 mg/L 亚甲基蓝和 0.01 mol/L 硫酸钠水溶液),每次测试量取 90 mL 电解质溶液,打开 50 mW/cm^2 的氙灯光源,调节光路使光可透过溶液并照射到薄膜样品,每隔 30 min 使用紫外-可见分光光度计对反应池中混合电解质溶液的降解情况进行监测。

1.4.4 光电催化测试

配制电解质溶液(6.0 mg/L 亚甲基蓝和 0.01 mol/L 硫酸钠水溶液),每次测试量取 90 mL 电解质溶液,打开 50 mW/cm^2 的氙灯光源,调节光路使光可透过溶液并照射到薄膜样品,并通过电化学工作站施加 1.6 V 电压,每隔 30 min 使用紫外-可见分光光度计对反应池中混合电解质溶液的降解情况进行监测。

1.4.5 交流阻抗测试

配制电解质溶液(0.01 mol/L 硫酸钠水溶液),每次测试量取 90 mL 电解质溶液,打开 50 mW/cm^2 的氙灯光源,调节光路使光可透过溶液并照射到薄膜样品,并通过电化学工作站施加 0.01 V 电压,设置扫描频率为 1 Hz~10 MHz,交变电压振幅为 5 mV,对 WO_3 薄膜样品和 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜样品进行交流阻抗测试。

2 结果与讨论

2.1 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的 XRD 测试

图 1 为 WO_3 薄膜样品和水热反应时长为 3 h 的 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜样品 XRD 测试结果。单一 WO_3 薄膜样品除基底 FTO 衍射峰外,显示出清晰且典型的单斜晶相(JCPDS No.43-1035)衍射峰。 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜样品在 $2\theta=15.48^\circ$ 、 18.91° 、 23.84° 、 24.57° 、 30.72° 、 31.26° 、 36.43° 、 38.34° 处出现归属于典型单斜晶相 ZnWO_4 (JCPDS No.15-0774)的衍射峰,分别对应于(010)、(100)、(011)、(110)、(-111)、(020)、(002)和(200)晶面。通过两步水热法所制备出的复合薄膜同时含有单斜晶相 WO_3 的衍射峰及单斜晶相 ZnWO_4 的衍射峰,故证明所制备出的薄膜为 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜。

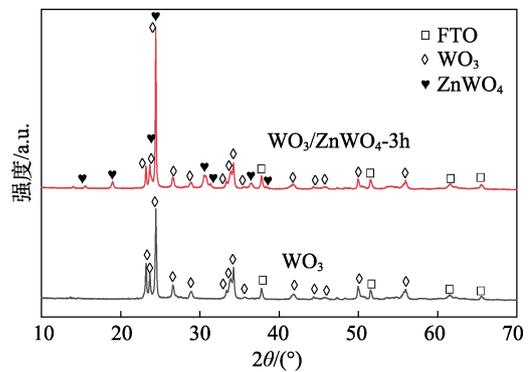


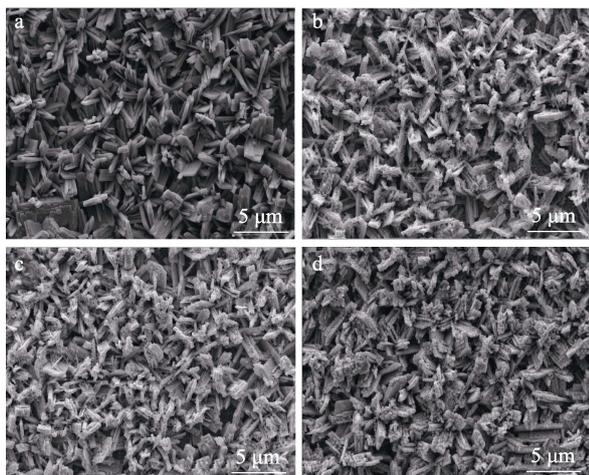
图 1 WO_3 纳米薄膜与 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h 复合薄膜的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of WO_3 nano film and $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h composite film

2.2 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的表面形貌及吸附性能测试

图 2 为 WO_3 纳米薄膜和 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的 SEM 图。由图 2a 可见,单一 WO_3 为表面平整的块状形态;由水热时长分别为 1、3 和 5 h 的 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的 SEM 图(图 2b~d)可以观察到, ZnWO_4 纳米粒子的负载使 WO_3 纳米薄膜显示出更粗糙的表面;且随着水热反应时长的增加, ZnWO_4 纳米粒子在 WO_3 纳米薄膜表面生长得更致密。与 XRD 结果结合说明,成功制备出 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜。

另外,对薄膜样品进行 N719 染料的吸附性能测试。通过公式(1)计算发现,不同样品的染料吸附量大小顺序为: $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h($0.580 \text{ nmol}/\text{cm}^2$) > $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -5h($0.540 \text{ nmol}/\text{cm}^2$) > $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -1h($0.517 \text{ nmol}/\text{cm}^2$) > WO_3 ($0.376 \text{ nmol}/\text{cm}^2$) > FTO($0.013 \text{ nmol}/\text{cm}^2$)。这表明, WO_3 薄膜负载 ZnWO_4 纳米粒子后,对染料的吸附量明显提高,可能是由于薄膜样品比表面积增大而引起的。



a— WO_3 ; b— $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -1h; c— $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h; d— $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -5h

图 2 WO_3 纳米薄膜与 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of WO_3 nano film and $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ composite films

2.3 不同水热反应时长的 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的光电性能研究

2.3.1 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的吸收光谱测试

图 3 为 WO_3 纳米薄膜和水热反应时长为 3 h 的

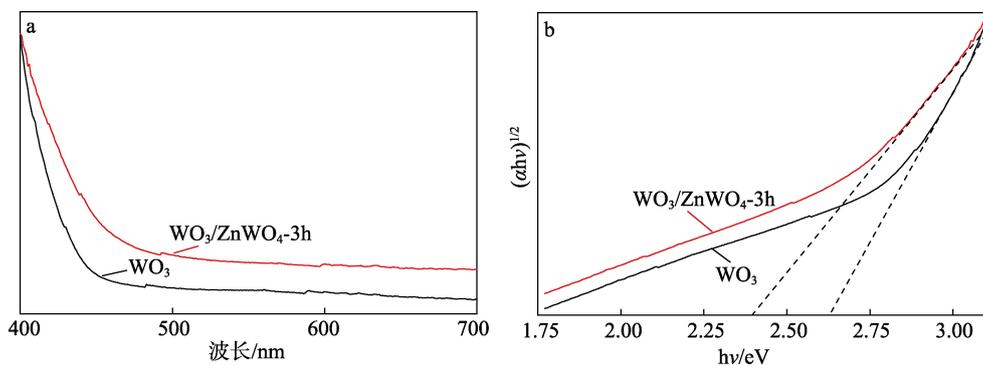


图 3 WO_3 纳米薄膜与 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h 复合薄膜的吸收光谱 (a) 和带隙图 (b)

Fig. 3 Absorption spectra (a) and band gap diagrams (b) of WO_3 nano film and $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h composite films

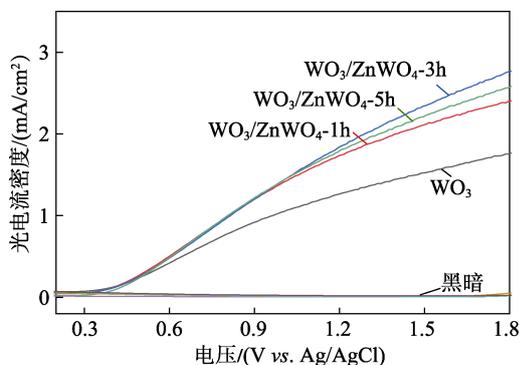


图 4 WO_3 纳米薄膜与不同水热反应时长的 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的光电流曲线

Fig. 4 Photocurrent curves of WO_3 nano film and $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ composite films with different hydrothermal times

$\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜 ($\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h) 的紫外-可见吸收光谱和带隙图。从图 3a 可观察到, $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h 复合薄膜的光吸收边相较于单一 WO_3 纳米薄膜发生明显的红移现象。根据图 3b 估算出单一 WO_3 纳米薄膜和 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h 复合薄膜的带隙分别约为 2.65 和 2.40 eV, 带隙的减小可能是由于异质结的形成使薄膜光吸收特性发生改变。

2.3.2 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的光电流测试

图 4 为单一 WO_3 纳米薄膜与不同水热反应时长的 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的光电流密度曲线。从图 4 可以观察到, 所有薄膜测试样品在暗态下的电流值很小, 可忽略不计; 在 $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的氙灯光源的模拟太阳光照射下, 所有样品的光电流密度均随着电压的增大而增加。在电压为 1.6 V 时, $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的光电流密度均高于单一 WO_3 纳米薄膜的光电流密度 ($1.61 \text{ mA}/\text{cm}^2$), 其中 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h 复合薄膜具有最高的光电流密度 ($2.49 \text{ mA}/\text{cm}^2$), $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -1h 复合薄膜和 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -5h 复合薄膜的光电流密度分别为 2.22 和 $2.35 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。结果表明, 将 ZnWO_4 材料与 WO_3 复合可有效提高薄膜的光电流特性。

2.3.3 WO_3 纳米薄膜和不同水热反应时长的 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的光电催化测试

图 5 为 WO_3 纳米薄膜与不同水热反应时长的 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的光电催化曲线。可以看出, 在模拟太阳光下 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜对混合溶液的降解效率均高于单一 WO_3 纳米薄膜 (降解效率约为 42.9%); 复合薄膜中 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h 表现出最优异的光电催化降解效率 (降解效率约为 61.8%), 且高于 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -1h (降解效率约为 54.4%) 和 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -5h (降解效率约为 56.2%) 的光电催化效率, 与光电流测试结果相一致。

2.3.4 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h 复合薄膜的光催化、电催化和光电催化性能测试

为了了解催化条件对 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜催

化降解活性的影响,对水热反应时长为 3 h 的 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜分别进行了光催化 (PC)、电催化 (EC)和光电催化 (PEC)测试。图 6 为 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h 复合薄膜的光、电和光电催化对比曲线。

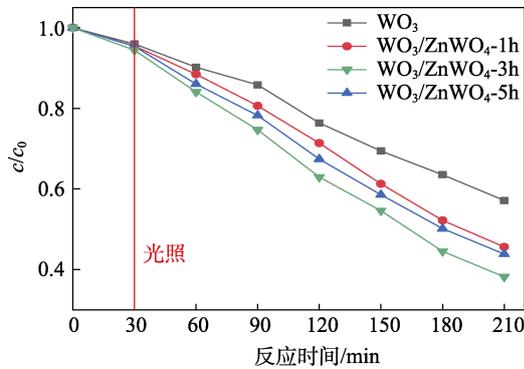


图 5 WO_3 纳米薄膜与不同水热反应时长的 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的光电催化曲线

Fig. 5 Photoelectrocatalytic curves of WO_3 nano film and $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ composite films with different hydrothermal times

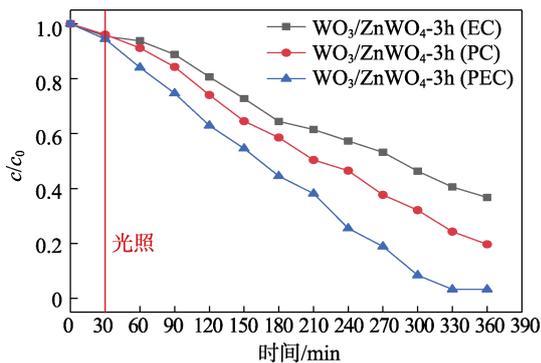


图 6 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h 复合薄膜的光、电和光电催化曲线
Fig. 6 Curves of light, electricity and photocatalysis of $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h composite film

从图 6 中可以发现,不同催化条件下, $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜催化降解效率不尽相同。对于 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h 复合薄膜样品在 3 种催化条件下催化降解 210 min 的降解效率的大小顺序为:光电催化(降解效率约为 61.8%)>光催化(降解效率约为 49.6%)>电催化(降解效率约为 38.5%),延长催化降解时间至 360 min 后,上述催化降解效率的大小顺序仍然不变。不同催化条件下的测试结果证明了光电催化的优势,光电催化条件下可以更好地发挥复合薄膜的催化活性。在光催化过程中, $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜在模拟可见光的照射下产生电子-空穴对,然而一些电子和空穴会在光催化剂表面重新结合,这将对催化效率产生不利影响。在电催化过程中,电子-空穴对会在电压的作用下产生,但是产生效率很低,导致催化效率较低。而在光电催化过程中,电子-空穴对不仅会在模拟太阳光照射

下产生,还可以在外加电压下形成,且外加电场的存在有利于电子和空穴的分离,电子-空穴对的分离效率得以提升。所以,光电催化过程能更有效地促进电子和空穴的产生及分离。综上所述,光照和电压共同作用条件下催化活性最高。

2.3.5 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的交流阻抗测试

为了更深入地了解光阳极的电荷转移动力学,对 WO_3 纳米薄膜与 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜进行了 EIS 测试,得到了典型的 EIS Nyquist 图如图 7 所示。从图中可以看出, $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的圆弧半径均小于 WO_3 纳米薄膜的圆弧半径,且 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h 的圆弧半径最小。这表明, $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜相较于单一 WO_3 纳米薄膜电阻更小,电子转移效率更高。因此,可从 Nyquist 图中推断出,将 WO_3 材料与 ZnWO_4 材料复合实现了有效的电荷分离并使薄膜材料具有更好的电子传输性能,从而进一步提升了薄膜的光电催化性能。

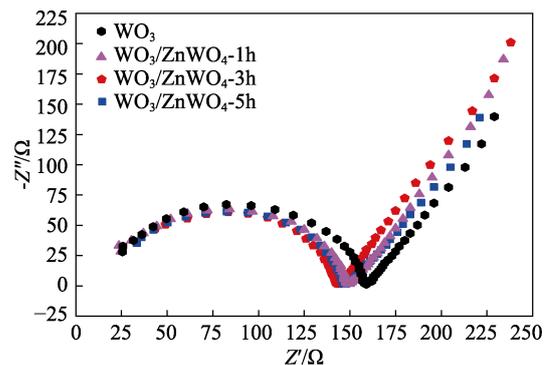


图 7 WO_3 纳米薄膜与 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的交流阻抗图
Fig. 7 AC impedance of WO_3 nano film and $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ composite films

图 8 为 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的光电催化原理图。结合薄膜的光电流、光电催化测试和交流阻抗测试结果,可以发现,相较于纯 WO_3 纳米薄膜, $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜样品具有更加优秀的光电流特性和光电催化活性; $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h 复合薄膜样品具有最佳的光电流密度和光电催化降解效率。可认为是以下原因造成的:首先,相较于单一 WO_3 纳米薄膜,三维立体结构的 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜可能具有更大的比表面积,进而具有更多的反应位点,光电化学反应更加充分,使 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的光电流特性和光电催化活性均优于纯 WO_3 纳米薄膜;其次,如图 3 中吸收光谱的测试结果所示, $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的构建扩展了对太阳光的吸收范围,促进电子-空穴对的产生,进一步提高薄膜的光电流密度和光电催化效率;最后,由于 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜形成了异质结结构(图 8),在利用模拟太阳光照射和施加电压的条件下,部分电子由

ZnWO_4 转移到 WO_3 再转移到对电极上, 另一部分电子与 O_2 反应形成活性 O_2^- ; WO_3 的部分空穴转移到 ZnWO_4 , 剩余的空穴与 H_2O 反应形成活性 $\cdot\text{OH}$, 从而使电子空穴不易重组, 并获得更大的电导率, 进而增强其光电催化活性, 该结果可通过交流阻抗图谱 (图 7) 进一步证明。因此, $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜相较于单一 WO_3 纳米薄膜具有更为优异的光电流特性和光电催化活性。但 ZnWO_4 沉积超过一定量后会使 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的光电流密度减小且光电催化降解效率降低 (如图 4 和图 5 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -5h 结果所示), 这可能是由于过量的沉积使 ZnWO_4 层变厚, 进而覆盖住下层的 WO_3 纳米板状结构, WO_3 纳米薄膜的光电化学反应位点的数量减少, 从而使 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的光电流密度减小且光电催化性能减弱。因此, $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h 具有最高的光电流密度和光电催化活性。

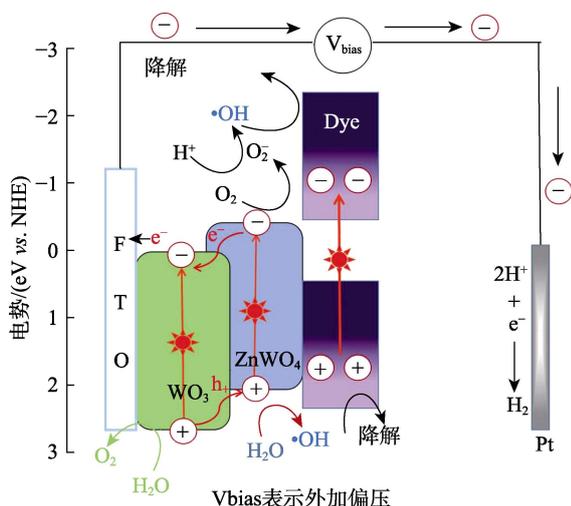


图 8 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的光电催化原理图

Fig. 8 Schematic diagram of photoelectrocatalysis of $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ composite film

3 结论

(1) XRD 图谱分析、SEM 观测都表明不同水热反应时长的 ZnWO_4 均匀地生长在 WO_3 纳米薄膜上。

(2) 相较于单一 WO_3 纳米薄膜, $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的构建扩展了其对太阳光的吸收范围, 促进电子-空穴对的产生, 而 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜形成的异质结结构在利用模拟太阳光照射和施加电压的条件下又使电子空穴不易复合, 进而使 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜的光电流特性和光电催化活性均优于纯 WO_3 纳米薄膜。

(3) 水热反应时长为 3 h 的 $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜样品具有最佳的光电化学性能。在电压为 1.6 V 时, $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ -3h 复合薄膜的光电流密度达到 $2.49 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。光电催化降解亚甲基蓝 210 min 时降解

效率约为 61.8%。

(4) $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ 复合薄膜在催化方面具有广阔的发展前景, 也为 WO_3 /金属钨酸盐材料体系的理论研究提供了参考。

参考文献:

- [1] YAN W H (闫万红), ZHOU Y W (周言文), YU D (余迪), *et al.* Temperature control system of semiconductor device and application for infrared gas detection[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(3): 113-122.
- [2] WELLMANN P J. Power electronic semiconductor materials for automotive and energy saving applications-SiC, GaN, Ga_2O_3 , and diamond[J]. *Zeitschrift Für Anorganische Chemie*, 2017, 643(21): 1312-1322.
- [3] CHAN C C, CHANG C C, HSU W C, *et al.* Photocatalytic activities of Pd-loaded mesoporous TiO_2 thin films[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 152(2/3): 492-497.
- [4] ZHAO W, MA W H, CHEN C C, *et al.* Efficient degradation of toxic organic pollutants with $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -x Bx under visible irradiation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(15): 4782-4783.
- [5] UDDIN M M, HASNAT M A, SAMED A J, *et al.* Influence of TiO_2 and ZnO photocatalysts on adsorption and degradation behaviour of Erythrosine[J]. *Dyes Pigments*, 2007, 75(1): 207-212.
- [6] SLEIMAN M, CONCHON P, FERRONATO C, *et al.* Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion. Reaction intermediates and mineralization[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 86(3/4): 159-165.
- [7] DUTTA V, SHARMA S, RAIZADA P, *et al.* An overview on WO_3 based photocatalyst for environmental remediation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 105018.
- [8] CONG S, TIAN Y Y, LI Q W, *et al.* Single-crystalline tungsten oxide quantum dots for fast pseudocapacitor and electrochromic applications[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(25): 4260-4267.
- [9] KALANTAR-ZADEH K, VIJAYARAGHAVAN A, HAM M H, *et al.* Synthesis of atomically thin WO_3 sheets from hydrated tungsten trioxide[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(19): 5660-5666.
- [10] TACCA A, MEDA L, MARRA G, *et al.* Photoanodes based on nanostructured WO_3 for water splitting[J]. *ChemPhysChem*, 2012, 13(12): 3025-3034.
- [11] QIN D D, TAO C L, FRIESEN S A, *et al.* Dense layers of vertically oriented WO_3 crystals as anodes for photoelectrochemical water oxidation[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(5): 729-731.
- [12] HORPRATHUM M, SRICHAIYAPERK T, SAMRANSUKSAMER B, *et al.* Ultrasensitive hydrogen sensor based on Pt-decorated WO_3 nanorods prepared by glancing-angle dc magnetron sputtering[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(24): 22051-22060.
- [13] ZHOU J C, LIN S W, CHEN Y J, *et al.* Facile morphology control of WO_3 nanostructure arrays with enhanced photoelectrochemical performance[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 403: 274-281.
- [14] YONG S M, NIKOLAY T, AHN B T, *et al.* One-dimensional WO_3 nanorods as photoelectrodes for dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 547: 113-117.
- [15] NG C Y, RAZAK K A, LOCKMAN Z. WO_3 nanorods prepared by low-temperature seeded growth hydrothermal reaction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 588: 585-591.
- [16] QIN Y X, LIU C Y, LIU M, *et al.* Nanowire (nanorod) arrays-constructed tungsten oxide hierarchical structure and its unique NO_2 -sensing performances[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 615: 616-623.
- [17] ZHAN F Q, LI J, LI W Z, *et al.* In situ formation of $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ heterojunction plates array films with enhanced photoelectrochemical properties[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(20): 6512-6520.