材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021.04.016

暴露(002)晶面的 WO_3 纳米片薄膜的光电催化性能

郭晨鹏，李晶晶，李丽华，顾永军，黄金亮*

（河南科技大学 材料科学与工程学院，河南 洛阳 471023）

摘　要： 采用一步水热法，以钨酸钠（$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$）为原料，草酸（$H_2C_2O_4$）为结构导向剂，在FTO衬底上制备了具有高活性(002)面的 WO_3 纳米片薄膜。利用XRD，FESEM对薄膜的物相和形貌进行了分析，通过UV-Vis，PL对薄膜的能带结构和载流子的分离能力进行了表征，通过电化学工作站对 WO_3 薄膜的光电性能进行了研究。分析了草酸用量对 WO_3 纳米片薄膜的晶体取向、形貌尺寸和光电催化性能的影响。结果表明：草酸用量为0.30 g时，WO_3 纳米片薄膜的(002)面衍射峰强度最高，具有良好的光电催化性能。

关键词： WO_3 纳米片薄膜；一步水热法；草酸；光电催化

中图分类号： TB383.2　**文章编号：** 1001－5868(2021)04－0532－04

Study on Photoelectric Catalysis Performance of WO_3 Nanoplate Films with Exposed (002) Facets

GUO Chenpeng, LI Jingjing, LI Lihua, GU Yongjun, HUANG Jinliang

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, CHN)

Abstract: WO_3 nanoplate films with highly active (002) facets were prepared on the FTO substrate with one-step hydrothermal method by using sodium tungstate dihydrate ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) as the raw material and oxalic acid ($H_2C_2O_4$) as the structure-directing agent. The phase and morphology of the samples were characterized by XRD and FESEM. The energy band structure and carrier separation ability of the film were characterized by UV-Vis and PL. The photoelectric properties of WO_3 nanoplate films were characterized by electrochemical workstation. The effects of oxalic acid dosages on the crystal orientation, morphology, size and photocatalytic performance of WO_3 nanoplate films were investigated. The results show that the WO_3 nanoplate films with 0.3 g oxalic acid dosages present the highest diffraction peak on the (002) facets and possess the best photocatalytic performance.

Key words: WO_3 nanoplate films; one-step hydrothermal method; oxalic acid; photoelectric catalysis

0　引言

WO_3 作为一种半导体材料，因其优异的物理化学性能，如具有中等的能量带隙、良好的载流子输运性能和较高的耐酸腐蚀性，而在光致变色[1]、电致变色[2]、光催化[3-6]等领域得到广泛的应用。但是，WO_3 的电子-空穴对复合效率高，限制了其应用。通过表面工程调控 WO_3 形貌是提高其光电性能的一种方法[7]。

Amano等[8]通过控制氧化钨水合物（$WO_3 \cdot H_2O$）的各向异性晶体生长并进行煅烧，制备了垂直定向的板状晶体组成的氧化钨薄膜，在单色400 nm光照下，入射光电转换效率(IPEC)为36%。Wang等[9]通过两步水热法，制备了(002)面的 WO_3 膜，在相同外加电压下的光电流密度提升了1.5倍。陈学诚等[10]通过改变溶剂和添加剂的种类来调控 WO_3 薄膜的形貌，结果表明，致密的 WO_3 纳米薄膜阵列能有效提升载流子传输效率。表面形

收稿日期：2021－03－29.

*通信作者：黄金亮

貌控制可以提高光吸收效率，增加电极/电解质的界面面积，不同的晶面具有不同的反应活性和表面能。因此，同时对 WO_3 纳米阵列进行形貌调控和晶面调控是提高 WO_3 光电性能的有效策略。

目前制备 WO_3 纳米材料的方法主要有水热法[11]、电化学沉积法[12]、溶胶凝胶法[13]和磁控溅射法[14]等。其中水热法因成本低、反应条件易实现和控制，而应用最为广泛。本文采用一步水热法，通过改变草酸的用量，合成了不同形貌和不同生长晶面的 WO_3 阵列，研究了形貌和晶面调控对 WO_3 纳米片薄膜的光电催化性能的影响。

1　实验

1.1　实验试剂

实验所用材料包括：钨酸钠（$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$）、草酸（$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$）、浓盐酸（HCL，36%～38%）等，实验过程中所有试剂除特殊说明外均为分析纯。

1.2　WO_3 纳米片薄膜的表征

采用 D8 Advance 型 X-射线衍射仪（XRD，Cu 靶，Kα，管电压 40 kV，管电流 40 mA，λ=0.154 18 nm，步长 0.02°，2θ 范围为 20°～80°）分析样品的相组成和生长取向；采用 JSM-7800F 型场发射扫描电子显微镜（FESEM，5.0 kV）分析样品的微观形貌。

1.3　WO_3 纳米片薄膜的制备

导电玻璃（FTO）的清洗：将导电玻璃切成 2 cm×5 cm 大小，分别用洗洁精、丙酮、无水乙醇、去离子水各清洗 20 min，清洗的同时放入超声波中震荡，随后放入干燥箱中干燥。

反应液的配制：在烧杯中加入 0.231 g 钨酸钠和 30 mL 去离子水，辅以磁力搅拌，待沉淀完全溶解后缓慢滴加 2 mL 浓盐酸，产生淡黄色沉淀，之后分别加入 0.05，0.10，0.20 和 0.30 g 的草酸，分别记为 W-X（X=0.05，0.10，0.20，0.30，X 代表草酸的加入量），继续搅拌 30 min，待用。

水热法制备 WO_3 纳米片薄膜：将上述反应液移入反应釜内衬中，将洗干净的 FTO 导电面向下放入，在 120 ℃条件下水热反应 12 h，之后取出样品并用去离子水和无水乙醇交替洗涤，再放入干燥箱中在 60 ℃下干燥 30 min；最后将所有样品放入马弗炉中，在 450 ℃下退火 60 min，得到 WO_3 纳米片薄膜样品。

1.4　WO_3 纳米片薄膜的光吸收测试

采用 UV-2600 型紫外可见分光光度计（UV-Vis）测试样品的吸光度；采用 F-280 型荧光分光光度计测试样品的光致发光（PL）性能。

1.5　WO_3 纳米片薄膜的电化学测试

模拟可见光照射下，以 0.5 M Na_2SO_4 溶液作为电解液，使用电化学工作站（CHI-660E）对 WO_3 纳米片薄膜进行电化学测试。WO_3 暴露面积为 1 cm^2，其中 WO_3 纳米片薄膜为工作电极，Pt 片为对电极，Ag/AgCl 为参比电极。

2　结果与讨论

2.1　WO_3 纳米片薄膜的 XRD 分析

图 1 是不同草酸用量下的 WO_3 纳米片薄膜的 XRD 图谱。图 1 中 W-0.05 谱线上 2θ=23.1°，23.7°和 24.4°处的衍射峰分别对应于三斜相 WO_3 的(002)，(020)，(200)晶面，与标准 XRD 图谱相一致（JCPDS 卡片 No. 20-1323）。当草酸添加量为 0.05 g 时，(002)衍射峰较弱，增加到 0.10 g 时，(002)晶面衍射峰明显增强。当草酸添加量增加到 0.20 g 时，(200)衍射峰明显增强，增加到 0.30 g，(002)衍射峰强度继续增强。综上所述，随着草酸含量的增加，WO_3 先沿着(002)晶面定向生长，随后又沿着(200)方向生长后再沿着(002)方向定向生长。而 SnO_2 的衍射峰持续减弱，说明增加草酸的用量提高了薄膜的致密度，使得衬底的衍射强度减弱。

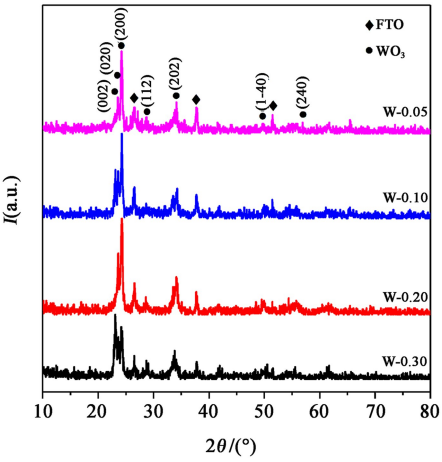
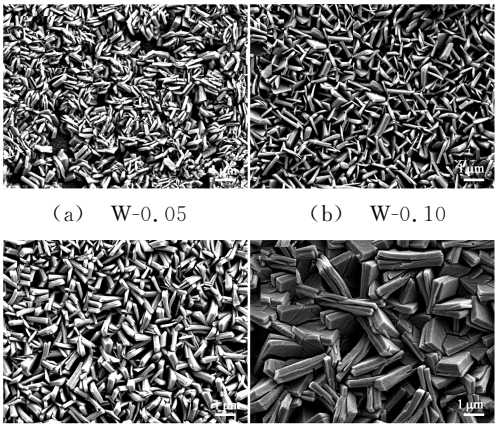


图 1　不同草酸用量的 WO_3 纳米片薄膜的 XRD 图谱

2.2　WO_3 纳米片薄膜的 SEM 分析

图 2 是不同草酸添加量（0.05 g，0.10 g，0.20 g，0.30 g）下制备出的 WO_3 纳米片薄膜的 SEM 图。在前驱体溶液中加入 0.05 g 的草酸时，纳米片呈现有

序排列，生长方向垂直于 FTO 基底，但此时纳米片生长不均匀，如图 2(a)所示；当草酸的添加量达到 0.10 g 时，纳米片生长的更加致密均匀，如图 2(b)所示；随着草酸的添加量继续增大，纳米片的厚度越来越厚，如图 2(c)所示，厚度达到 100 nm；当草酸的添加量为 0.30 g 时，纳米片的厚度达到了 200～300 nm，并且此时纳米片最为致密，附着力较强，这种结构可以有更大的活性面积，有利于光催化反应的进行，如图 2(d)所示。



(a) W-0.05 (b) W-0.10

(c) W-0.20 (d) W-0.30

图 2 不同草酸用量时样品的 SEM 图

由于草酸中的羧基(RCOO—)可以作为链接剂参与到 WO_3 的成核过程，可以把相邻的纳米棒相连接聚集成片[15]，因此，当草酸添加量逐渐增大时，WO_3 会沿着(002)晶面生长，并且会把临近的纳米片相连接，最后形成致密均匀的纳米片薄膜，如图 2(d)所示。

2.3 WO_3 纳米片薄膜的光学性能

不同草酸的添加量也会影响 WO_3 纳米片薄膜的吸光性能。图 3 是不同条件下样品的光吸收谱图。在曲线斜率最大处做切线与 X 轴的交点即为样品的吸收边带。添加草酸后且随着添加量的不断增加，样品的光阳极吸收带发生红移，但当添加量大于 0.1 g 时，样品的吸收带几乎不发生变化，说明草酸的添加可以提高 WO_3 纳米片薄膜的光吸收能力，使更多的光子被吸收。图 3 中插图是各个样品的光学带隙图谱，对应各个样品的禁带宽度。禁带宽度可以通过 Tauc 公式计算得出：

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

其中，E_g 代表半导体的禁带宽度，$h\nu$ 代表入射光子的能量，A 是常数。当 n 为 1/2 时，样品是直接带隙半导体，而当 n 为 2 时，样品是间接带隙半导体。由于 WO_3 属于间接带隙半导体，故 n 取 2。从图 3 中可以看出，随着草酸用量的增加，WO_3 纳米片薄膜的光学带隙逐渐减小。因此，随着草酸用量的增加，纳米片厚度越来越厚，禁带宽度越小，其光响应范围更大，光电催化性能更好。

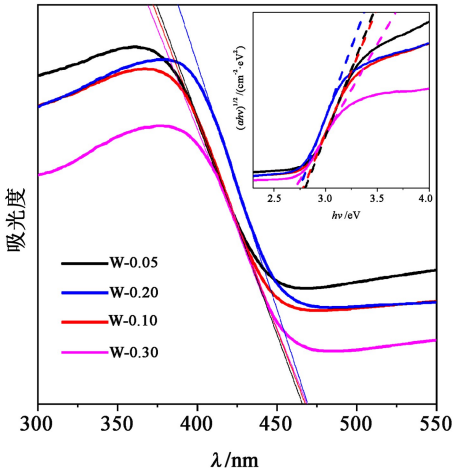


图 3 不同草酸用量时样品的光学图谱

图 4 是在 325 nm 激光波长下测得的不同草酸添加量的 WO_3 纳米片薄膜的光致发光(PL)图谱。光致发光峰的强度越大，说明其更容易捕获光生电子，不利于光催化的进程，当草酸添加量为 0.30 g 时，发光峰强度最低，说明此时光生电子-空穴分离最有效，光电催化性能更好。

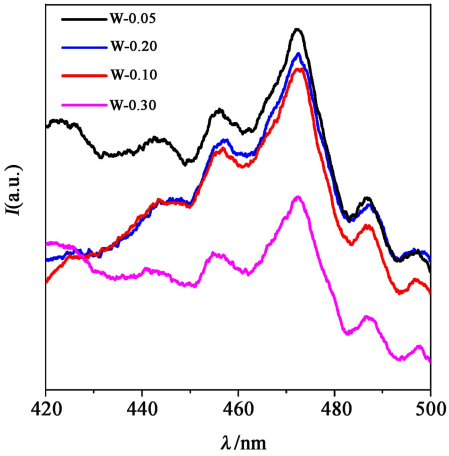
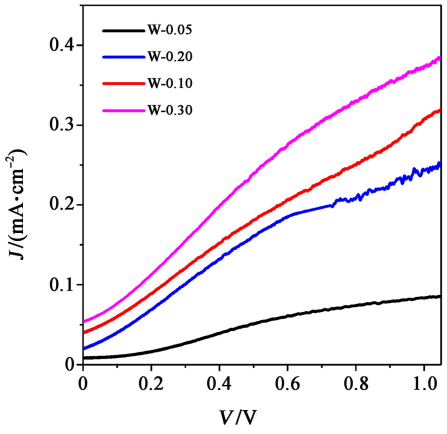


图 4 不同草酸用量时样品的 PL 谱

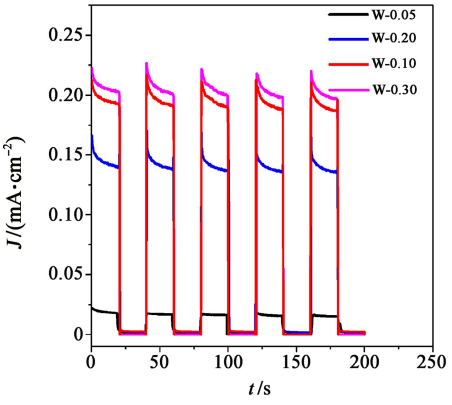
2.4 WO_3 纳米片薄膜光电催化性能研究

图 5 是 WO_3 纳米片薄膜的电化学性能图。图 5(a)是不同草酸添加量时样品的光电流密度曲线，随着电压的增大，W-0.30 样品的光电流密度最大。图 5(b)是不同草酸添加量时光暗切换下的光电流密度-时间曲线，所有样品在 0.6 V 的偏置电压下进

行了光电催化测试，W-0.05，W-0.10，W-0.20，W-0.30 的光电流分别衰减了 18.9%（0.022～0.018 mA），14.3%（0.21～0.18 mA），23.5%（0.17～0.13 mA），9.5%（0.22～0.205 mA）。W-0.30 的稳定性最高，说明其光电催化性能最好。



（a）　持续光照下的光电流密度曲线



（b）　光暗切换下的光电流密度-时间曲线

图 5　不同草酸用量时样品的电化学性能图

3　结论

（1）适当增加草酸的添加量，可显著改善 WO_3 纳米片的微观组织形态。当草酸添加量为 0.30 g 时，制得了均匀、致密的，厚度为 300 nm 的 WO_3 纳米片薄膜；

（2）适当增加草酸的添加量，有效提高了 WO_3 纳米片薄膜的吸光性能，同时降低了样品的禁带宽度，当草酸添加量为 0.30 g 时，禁带宽度最小，为 2.70 eV；

（3）相比其他样品，草酸添加量为 0.30 g 时的样品光电流更大、稳定性更好，其光电催化性能最好。

参考文献：

[1] Yamazaki S, Shimizu D, Tani S, et al. Effect of dispersants on photochromic behavior of tungsten oxide nanoparticles in methylcellulose[J]. ACS Appl. Materials & Interfaces, 2018, 10(23): 19889-19896.

[2] Shi Y D, Zhang Y, Tang K, et al. Designed growth of WO_3/PEDOT core/shell hybrid nanorod arrays with modulated electrochromic properties[J]. Chemical Engin. J., 2019, 355: 942-951.

[3] Liang Y, Yang Y, Zou C W, et al. 2D ultra-thin WO_3 nanosheets with dominant {002} crystal facets for high-performance xylene sensing and methyl orange photocatalytic degradation[J]. J. of Alloys and Compounds, 2019, 783: 848-854.

[4] 上官文峰. 太阳能光解水制氢的研究进展[J]. 无机化学学报, 2001, 17(5): 619-626.
Shangguan Wenfeng. Progress in research of hydrogen production from water photocatalysts with solar energy[J]. Chinese J. of Inorganic Chemistry, 2001, 17(5): 619-626.

[5] 邹志刚. 光催化材料与太阳能转换和环境净化[J]. 功能材料信息, 2008, 5(4): 17-19.
Zou Zhigang. Photocatalytic material, solar energy conversion and environment purification [J]. Functional Materials Information, 2008, 5(4): 17-19.

[6] 温福宇，杨宗旭，马　艺，等. 太阳能光催化制氢研究进展[J]. 化学进展, 2009, 21(11): 2285-2301.
Wen Fuyu, Yang Zongxu, Ma Yi, et al. Photocatalytic hydrogen production utilizing solar energy[J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(11): 2285-2301.

[7] 容钰泉. 三氧化钨纳米光阳极的形貌调控和稳定性研究[D]. 广州：华南理工大学, 2019.
Rong Yuquan. Study on morphology control and stability of tungsten trioxide nano-photoanodes[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.

[8] Amano F, Li D, Ohtani B. Fabrication and photoelectrochemical property of tungsten (Ⅵ) oxide films with a flake-wall structure[J]. Chemical Communication, 2010, 46(16): 2769-2771.

[9] Wang Songcan, Chen Hongjun, Gao Guoping, et al. Synergistic crystal facet engineering and structural control of WO_3 films exhibiting unprecedented photoelectrochemical performance[J]. Nano Energy, 2016, 24: 94-102.

[10] 陈学诚，李耀刚，王宏志，等. QLED 用空穴传输层 WO_3 的形貌调控和光电性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(5): 1141-1145.
Chen Xuecheng, Li Yaogang, Wang Hongzhi, et al. Morphological control and photoelectric performance of hole transport layer WO_3 for QLED[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(5): 1141-1145.

[11] Jiao Z H, Sun X W, Wang J M, et al. Hydrothermally grown nanostructured WO_3 films and their electrochromic characteristics[J]. J. of Phys. D: Appl. Phys., 2010, 43(28): 285501.

（下转第 541 页）

能仍然具有较大的提升空间。超宽带吸收能力与局域表面等离子体共振相关，因此这种完美的吸收器在太阳能电池和太阳能集热器等能源利用领域具有巨大的应用潜力。

参考文献：

[1] Sakurai A, Tanikawa H, Yamada M. Computational design for a wide-angle cermet-based solar selective absorber for high temperature applications[J]. J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2014, 132: 80-89.

[2] Aydin K, Ferry V E, Briggs R M, et al. Broadband polarization-independent resonant light absorption using ultrathin plasmonic super absorbers[J]. Nature Commun., 2011, 2(1): 517.

[3] Reinhard B. Metamaterial near-field sensor for deep-subwavelength thickness measurements and sensitive refractometry in the terahertz frequency range[J]. Appl. Phys. Lett., 2012, 100(22): 221101.

[4] Wu C, Neuner Iii B, John J, et al. Metamaterial-based integrated plasmonic absorber/emitter for solar thermo-photovoltaic systems[J]. J. of Opt., 2012, 14(2): 024005.

[5] Chen K, Adato R, Altug H. Dual-band perfect absorber for multispectral plasmon-enhanced infrared spectroscopy[J]. ACS Nano, 2012, 6(9): 7998-8006.

[6] Lin K T, Chen H L, Lai Y S, et al. Silicon-based broadband antenna for high responsivity and polarization-insensitive photodetection at telecommunication wavelengths[J]. Nature Commun., 2014, 5(1): 3288.

[7] Peng Y, Besteiro L V, Huang Y, et al. Broadband metamaterial absorbers[J]. Adv. Optical Materials, 2019, 7(3): 1800995.

[8] Liang C, Zhang Y, Yi Z, et al. A broadband and polarization-independent metamaterial perfect absorber with monolayer Cr and Ti elliptical disks array[J]. Results in Phys., 2019, 15: 102635.

[9] Prucha E J, Palik E D. Handbook of Optical Constants of Solids Ⅰ, Ⅱ & Ⅲ: Subject Index and Contributor Index[M]. San Diego: Academic San Diego, 1998.

[10] Gao H, Peng W, Chu S, et al. Refractory ultra-broadband perfect absorber from visible to near-infrared[J]. Nanomaterials, 2018, 8(12): 1038.

[11] ASTM G-197-08. Standard table for reference solar spectral distributions: Direct and diffuse on 20° tilted and vertical surfaces[S]. West Conshohocken, PA, 2008.

[12] Li W, Guler U, Kinsey N, et al. Refractory plasmonics with titanium nitride: Broadband metamaterial absorber[J]. Advanced Materials, 2014, 26(47): 7959-7965.

[13] Shavdina O, Berthod L, Kämpfe T, et al. Large area fabrication of periodic TiO_2 nanopillars using microsphere photolithography on a photopatternable sol-gel film[J]. Langmuir, 2015, 31(28): 7877-7884.

[14] Cao T, Zhang X, Dong W, et al. Tuneable thermal emission using chalcogenide metasurface[J]. Adv. Optical Materials, 2018, 6(16): 1800169.

[15] Lotito V, Zambelli T. Approaches to self-assembly of colloidal monolayers: A guide for nanotechnologists[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2017, 246: 217-274.

作者简介：

郭政杰(1997—)，男，山西晋中人，硕士研究生，主要方向为胶体自组装制备超材料吸收器；

富　鸣(1979—)，男，吉林人，博士，教授，博士生导师，主要从事微纳光电材料与技术方向研究。

(上接第 535 页)

[12] Martins A S, Cordeiro P J M, Bessegato G G, et al. Electrodeposition of WO_3 on Ti substrate and the influence of interfacial oxide layer generated in situ: A photoelectrocatalytic degradation of propyl paraben[J]. Appl. Surface Science, 2019, 464: 664-672.

[13] Hilliard S, Baldinozzi G, Friedrich D, et al. Mesoporous thin film WO_3 photoanode for photoelectrochemical water splitting: a sol-gel dip coating approach[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2017, 1(5): 1204-1204.

[14] Vidyarthi V S, Hofmann M, Sayan A, et al. Enhanced photoelectrochemical properties of WO_3 thin films fabricated by reactive magnetron sputtering[J]. Inter. J. of Hydrogen Energy, 2011, 36(8): 4724-4731.

[15] Biswas S K, Baeg J O, Moon S J, et al. Morphologically different WO_3 nanocrystals in photoelectrochemical water oxidation[J]. J. of Nanoparticle Research, 2012, 14(1): 667.

作者简介：

郭晨鹏(1996—)，男，硕士生，从事新能源材料方面的研究；

黄金亮(1963—)，男，博士，教授，博士生导师，研究方向为先进功能陶瓷和新能源材料。