材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021111704

$WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的制备及其光电化学性能

于舒睿，王　蓟*，杨继凯*，王国政，杨　雪，聂德财，李思远

（长春理工大学 物理学院，长春 130022）

摘　要： 采用两步水热法在导电玻璃(FTO)上制备了 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜。通过 XRD，SEM 表征了 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的组成结构及微观形貌，利用 UV-Vis、光电流测试、光电催化测试和交流阻抗测试分析了 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的光电性能。结果表明：$WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜相较于 WO_3 薄膜具有更好的光吸收特性、光电流密度和光电催化活性，其中水热反应 3 h 的 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的光电化学性能最佳。$WO_3/NiWO_4$-3 h 在 1.4 V(vs. Ag/AgCl)时的光电流密度为 1.94 mA/cm^2，光电催化 210 min 对亚甲基蓝溶液的降解效率为 57.1%。交流阻抗图谱表明 $WO_3/NiWO_4$ 薄膜的电荷转移电阻小于 WO_3 薄膜，光电化学性能更优。

关键词： WO_3；$NiWO_4$；复合薄膜；光电流；光电催化

中图分类号： O643　**文章编号：** 1001－5868(2022)01－0137－06

Preparation and Photoelectrochemical Properties of $WO_3/NiWO_4$ Composite Film

YU Shurui, WANG Ji, YANG Jikai, WANG Guozheng, YANG Xue, NIE Decai, LI Siyuan

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

Abstract: A two-step hydrothermal method was applied to create $WO_3/NiWO_4$ composite films on conductive glass (FTO). The structure and morphology of $WO_3/NiWO_4$ composite films were characterized by XRD and SEM. The photoelectric properties of $WO_3/NiWO_4$ composite films were analyzed by UV-VIS, photocurrent test, photoelectrocatalytic test and AC impedance test. The analysis results indicate that the $WO_3/NiWO_4$ composite film has better light absorption characteristics, photocurrent density and photoelectrocatalysis activity than WO_3 film, and the $WO_3/NiWO_4$ composite film with 3 hours hydrothermal reaction has the best photoelectrochemical properties. The photocurrent density of $WO_3/NiWO_4$-3 h was 1.94 mA/cm^2 at 1.4 V(vs. Ag/AgCl), and the photoelectrocatalytic efficiency of $WO_3/NiWO_4$-3 h for methylene blue solution was 57.1% for 210 min. The AC impedance diagram reveals that the charge transfer resistance of $WO_3/NiWO_4$ film is less than that of WO_3 film, which corresponds to improved photoelectrochemical properties.

Key words: WO_3; $NiWO_4$; composite film; photocurrent; photoelectrocatalysis

0　引言

WO_3 作为典型的 n 型二元过渡金属氧化物，具有对可见光的利用率高、化学稳定性好和无毒等优点[1]，广泛应用于水分解[2-4]、光催化[5-7]、染料敏化太阳电池[8]、电致变色器件[9]和气体传感器[10]等领域。但单一 WO_3 材料存在表面活性位点较少和电子空穴易复合的缺点。研究表明，与三元金属钨酸盐复合可以有效改善 WO_3 材料的不足[11-12]。$NiWO_4$ 作为常见的三元金属钨酸盐材料，具有出色的电导率和显著的量子尺寸效应[13-14]，但其对太阳

收稿日期：2021－11－17.

基金项目：吉林省科技厅技术攻关项目(20190302125GX)；吉林省科技厅重大科技专项项目(20200501006GX)；吉林省科技厅项目(20200201077JC).

* **通信作者：**王　蓟，杨继凯

E-mail： jiji_w@163.com，jikaiyang0625@163.com

光的光谱响应范围较窄,光生载流子的传输效率低。将 $NiWO_4$ 材料与 WO_3 材料复合可提高光生载流子的传输效率、增强对光的利用率和薄膜的抗腐蚀能力,从而弥补单一 WO_3 材料的不足,可以有效提高其光电化学性能。

到目前为止,有关 WO_3 与 $NiWO_4$ 复合材料光电化学性能的研究较少。Zhu 等[15]通过刮刀法结合滴注沉积退火方法在 FTO 导电玻璃上制备了 $NiWO_4/WO_3$ 光电阳极。实验结果表明,与纯 WO_3 膜相比,$NiWO_4/WO_3$ 异质结膜表现出更好的光电流特性和光电转换效率。Do 等[16]利用激光脉冲沉积技术将 $NiWO_4$-WO_3 异质结构沉积生长在 STO 上。与纯 $NiWO_4$ 和 WO_3 薄膜相比,高界面体积比的 $NiWO_4$-WO_3 异质结构具有显著增强的光电流特性及光电转换效率。Anis 等[17]采用静电纺丝法制备 $WO_3/NiWO_4$ 纤维,研究发现相较于原始电纺 WO_3 纤维,新型 $WO_3/NiWO_4$ 复合纤维的光电流密度显著增强。同时,该团队[18]发现将 $NiWO_4/WO_3$ 复合纤维在氩气中于 800 ℃下进行后处理,可产生附着在一起的 $NiWO_4$-WO_3-$WO_{2.9}$ 纳米纤维,对其进行电催化制氢反应(HER)测试。实验结果表明,$WO_{2.9}$ 相的存在增强了催化剂的电催化活性。

综上所述,可通过滴注法、激光脉冲沉积和静电纺丝法制备 $WO_3/NiWO_4$ 复合材料。然而,滴注法制备的薄膜附着量难以控制,形貌及重复性较差;激光脉冲法沉积的薄膜会伴有熔融小颗粒或靶材碎片,这些颗粒的存在会降低薄膜的质量;静电纺丝法通常是一步形成纤维粉末样品,这便限制了 $WO_3/NiWO_4$ 复合材料在光电化学方面的应用。两步水热法可直接制备所需薄膜样品,且制得的薄膜样品具有三维立体结构、纯度高、结构稳定等优点。研究人员仅针对 $WO_3/NiWO_4$ 复合材料的光电流、光电转换效率以及电催化析氢反应进行研究,并没有针对污染物进行催化降解方面的研究。

本文首先通过水热法在导电玻璃(FTO)上制备 WO_3 材料,然后以 WO_3 材料为基底水热生长不同时长的 $NiWO_4$ 材料,制备均匀且稳定性强的 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜。研究复合不同水热时长的 $NiWO_4$ 材料对 WO_3 薄膜材料光电流密度的影响,并对典型的探针染料亚甲基蓝进行催化降解研究,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。

1 实验

1.1 实验试剂

丙酮(CH_3COCH_3)、异丙醇($(CH_3)_2CHOH$)、甲醇(CH_3OH)、盐酸(HCl,36%~38%)、过氧化氢(H_2O_2)、偏钨酸铵($(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}\cdot xH_2O$)、无水硫酸钠($Na_2SO_4$)、钨酸钠($Na_2WO_4\cdot 2H_2O$)、亚甲基蓝($C_{16}H_{18}C_1N_3S$)、硝酸镍($Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$)、去离子水为实验室自制。

1.2 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的制备

将导电玻璃(FTO,切成 2.5 cm×1.5 cm 大小)依次放入丙酮、异丙醇、甲醇、去离子水中超声清洗 15 min,清洗结束后用氮气吹干。量取 1 g 的偏钨酸铵,在室温下溶于 95 mL 去离子水中,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。量取 3 mL 的上述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,160 ℃水热反应 4 h,待反应釜冷却至室温后将样品取出,去离子水多次冲洗,氮气吹干,最后将样品放入管式炉在 500 ℃下退火 1 h,得到 WO_3 薄膜;量取 3 mL 水热反应溶液(1 mM $Na_2WO_4\cdot 2H_2O$+1 mM $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$)加入聚四氟乙烯内衬中,将上步所制得的 WO_3 薄膜样品放入装有反应溶液的内衬中,180 ℃水热反应(1 h,3 h,5 h),待反应釜冷却至室温后将样品取出,并使用去离子水多次冲洗,氮气吹干,最后将样品放入 500 ℃管式炉中退火 1 h,制得 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜样品。

1.3 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的表征

采用 D8 FOCUS 型 X 射线衍射仪测定样品的晶相。采用 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)表征样品的微观形貌。采用 V-7000SERIES 型紫外可见分光光度计分析样品的光学性质。

1.4 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的光电性能测试

以待测薄膜为工作电极,铂网为对电极,Ag/AgCl 为参比电极的三电极体系连接电化学工作站,量取 90 mL 电解液,进行薄膜的光电性能测试。配制电解液(0.01 M 硫酸钠),打开 50 mW/cm^2 的氙灯光源模拟太阳光照射,使用电化学工作站对薄膜样品进行光电流测试;配制电解液(6.0 mg/L 亚甲基蓝+0.01 M 硫酸钠),打开 50 mW/cm^2 的氙灯光源,并通过电化学工作站施加 1.4 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液的降解情况进行监测;配制电解液(0.01 M

硫酸钠），打开 50 mW/cm^2 的氙灯光源，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～1 MHz，交变电压振幅为 5 mV，对 WO_3 薄膜和 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜进行交流阻抗测试。

2　结果与讨论

2.1　$WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的 XRD 测试

WO_3 薄膜和水热时长 3 h 的 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的 XRD 测试结果如图 1，WO_3 薄膜和 $WO_3/NiWO_4$-3 h 复合薄膜都生长在 FTO 上，均显示有 FTO 的衍射峰。单一 WO_3 薄膜显示出单斜晶相（JCPDS 编号 43-1035）衍射峰，分别位于 $2\theta=$ 23.12°，23.58°，24.38°，26.59°，28.93°，33.28°，33.58°，34.16°，35.67°，41.91°，44.28°，45.75°，49.95°处，且分别对应于（002），（020），（200），（120），（112），（022），（－202），（202），（122），（222），（320），（－321），（140）晶面。相较于单一 WO_3 薄膜的 XRD 图谱，$WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的 XRD 图谱还显示出清晰且典型的单斜晶相 $NiWO_4$（JCPDS 编号 15-0755）的衍射峰，分别位于 $2\theta=30.93°$ 和 36.57°处，且分别对应于（－111）和（002）晶面，证明所制备出的薄膜为 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜。

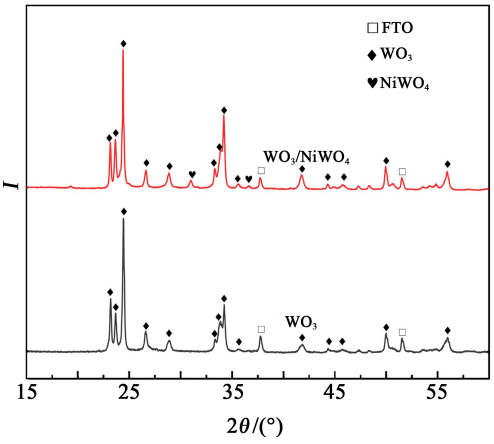
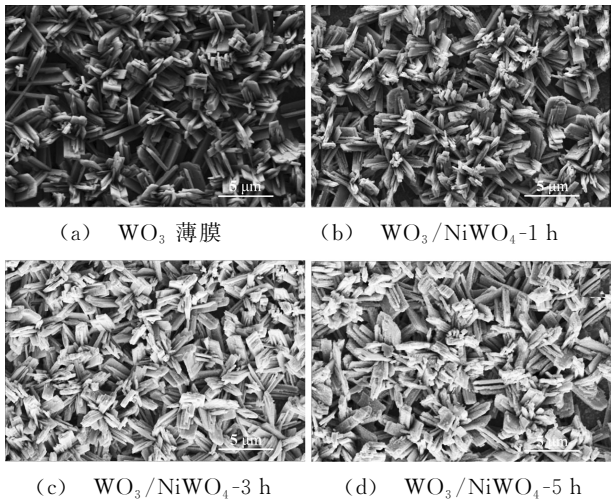


图 1　WO_3 薄膜与 $WO_3/NiWO_4$-3 h 复合薄膜的 XRD 图

2.2　$WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的 SEM 测试

图 2 展示了 WO_3 薄膜和 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的表面形貌图。图 2(a)为 WO_3 薄膜的 SEM 图，从图中可以观察到 WO_3 为表面平整的块状结构，平均长度和平均宽度分别约为 4.217 和 1.375 μm，均匀地生长在导电玻璃表面。图 2(b)～(d)分别为水热时长 1，3 和 5 h 的 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的 SEM 图，与图 2(a)相比较，可以明显观察到 WO_3 表面附着一层团聚的 $NiWO_4$ 颗粒，$NiWO_4$ 颗粒的附着量随着水热反应时长的增加而增加，且 $NiWO_4$ 颗粒的附着并没有破坏原有 WO_3 的块状结构。



（a）　WO_3 薄膜　　（b）　$WO_3/NiWO_4$-1 h

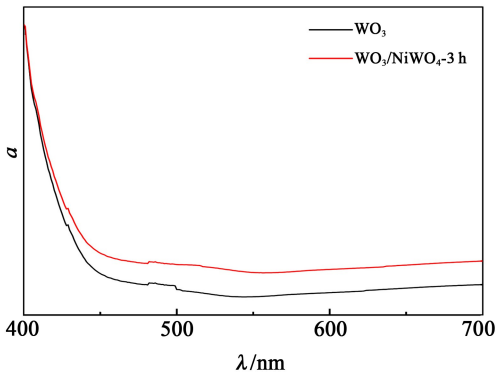
（c）　$WO_3/NiWO_4$-3 h　　（d）　$WO_3/NiWO_4$-5 h

图 2　WO_3 薄膜与不同水热时长下 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的 SEM 图

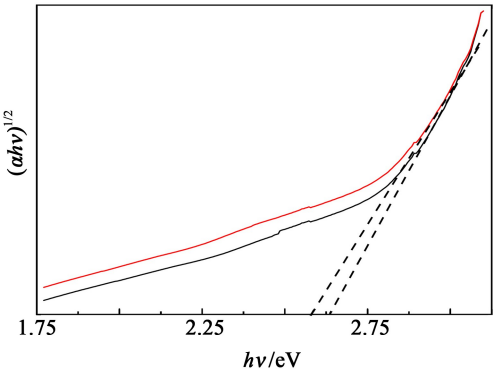
2.3　$WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的光电性能研究

2.3.1　$WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的吸收光谱测试

图 3 为 WO_3 薄膜和 $WO_3/NiWO_4$-3 h 复合薄膜的吸收光谱和带隙图，根据图 3(a)可观察到，WO_3 薄膜在波长约 450 nm 处具有明显的吸收边，根据 3(b)所示的 Tauc 图估算出的带隙约为 2.65 eV，这与报道的单斜 WO_3 的带隙一致[15]。而从图 3(b)可估算出 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的带隙约为 2.58 eV，表明复合材料带隙相对于纯 WO_3 变窄。另外，$WO_3/NiWO_4$-3 h 复合薄膜对光的吸收强度相较于 WO_3 薄膜有所提高。这是由于 $NiWO_4$ 材料的带隙宽度约为 2.2 eV[15]，而 WO_3 材料的带隙约为 2.65 eV，$NiWO_4$ 材料的带隙明显低于 WO_3 材料的带隙，使 $WO_3/NiWO_4$ 复合材料与 WO_3 材料相比带隙变窄，并拓宽了光吸收范围。



（a）　吸收光谱



(b) 带隙图

图 3 WO_3 薄膜与 $WO_3/NiWO_4$-3 h 复合薄膜的吸收光谱和带隙图

2.3.2 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的光电流测试

图 4 是 WO_3 薄膜和 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的光电流密度曲线。从图中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 mW/cm^2 的氙灯光源模拟太阳光照射下，所有样品的光电流密度值均随着电压的增大而增加。当电压为 1.4 V 时，$WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的光电流密度值均高于单一 WO_3 薄膜(1.19 mA/cm^2)，其中 $WO_3/NiWO_4$-3 h 复合薄膜具有最高的光电流密度值 (1.94 mA/cm^2)，$WO_3/NiWO_4$-1 h 和 $WO_3/NiWO_4$-5 h 复合薄膜的光电流密度值分别为 1.47 和 1.79 mA/cm^2。测试结果表明将 $NiWO_4$ 材料与 WO_3 复合，可以有效提高薄膜的光电流特性。

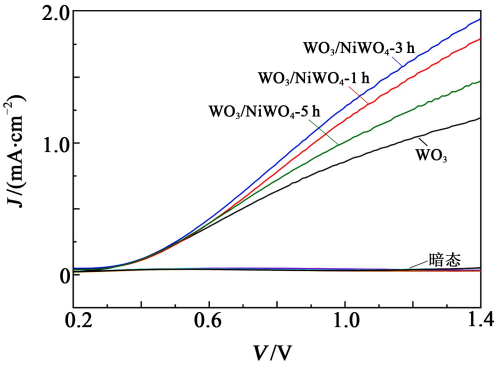


图 4 WO_3 薄膜与不同水热时长的 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的光电流曲线图

2.3.3 WO_3 薄膜和 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的光电催化测试

WO_3 薄膜和不同水热时长的 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的光电催化测试结果如图 5。在模拟太阳光下 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜对电解液的降解效率均高于 WO_3 薄膜(降解效率约为 42.7%)，其中 $WO_3/NiWO_4$-3 h 表现出最高的光电催化降解效率(约为 57.1%)。另外 $WO_3/NiWO_4$-1 h 和 $WO_3/NiWO_4$-5 h 的降解效率约为 48.0%和 55.4%，与光电流测试结果相一致。为了证明 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的光电催化稳定性，将光电流和光电催化测试中性能最好的 $WO_3/NiWO_4$-3 h 复合薄膜样品进行了三次光电催化(PEC)测试，结果如图 6 所示，可以看出三次测试曲线均未出现太大的波动，表明 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的循环稳定性很好。

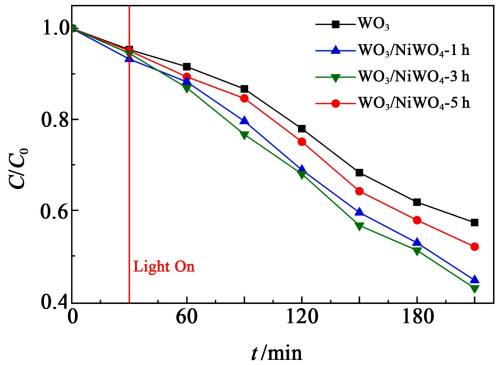


图 5 WO_3 薄膜与不同水热时长的 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的光电催化曲线图

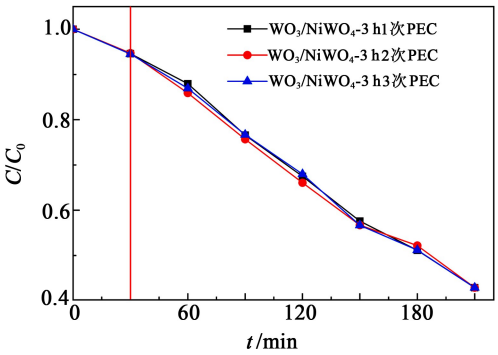


图 6 $WO_3/NiWO_4$-3 h 复合薄膜的光电催化稳定性测试曲线

2.3.4 $WO_3/NiWO_4$-3 h 复合薄膜的光催化、电催化和光电催化测试

为了分析不同催化条件对 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜催化降解效率的影响，对 $WO_3/NiWO_4$-3 h 复合薄膜分别进行了光催化(PC)测试、电催化(EC)测试和光电催化(PEC)测试，测试结果如图 7。三种催化条件下的催化降解效率的大小依次为：PEC(约为 57.1%)，PC(约为 43.9%)，EC(约为 34.2%)。在 PC 过程中，$WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜在模拟太阳光的照射下产生电子-空穴对中的一部分会在催化剂表面重新结合，这将对催化效率产生不利影响。在 EC 过程中，电子-空穴对在电压作用下

产生的效率很低，进而降低其催化效率。而在 PEC 过程中，电子-空穴对会在模拟太阳光照射和外加电压下形成，且外加电场的存在有利于电子和空穴分离，电子-空穴对的分离效率得以提高。因此光电催化过程能更有效地促进电子和空穴的产生及分离。

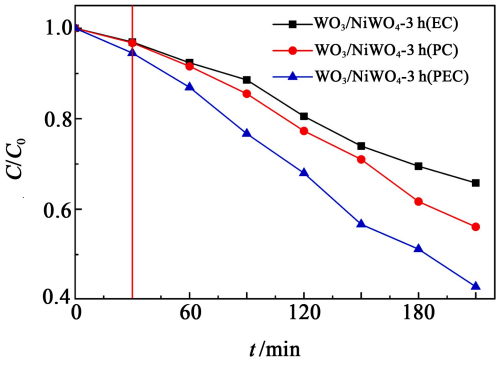


图 7　$WO_3/NiWO_4$-3 h 复合薄膜的光、电和光电催化对比曲线图

2.3.5　$WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的交流阻抗测试

EIS Nyquist 图用于研究电极材料的电容和电阻[19]，图中圆弧半径的大小可反映出电极内部的电子转移效率，圆弧的半径越小，电极与电解液界面间的电荷转移电阻越小，被测样品电极内部电子传输效率越高。图 8 显示了 WO_3 薄膜和 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜在 1 MHz～1 Hz 频率范围内的典型阻抗谱。从图中可观察到薄膜样品圆弧半径从小到大依次为：$WO_3/NiWO_4$-3 h，$WO_3/NiWO_4$-1 h，$WO_3/NiWO_4$-5 h，WO_3。其中 $WO_3/NiWO_4$-3 h 复合薄膜的圆弧半径最小，与光电流和光电催化测试结果相一致。交流阻抗的测试结果表明 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的电荷转移电阻小于单一 WO_3 薄膜的电荷转移电阻，$WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜获得了更大的电导率，有助于提高光电性能。

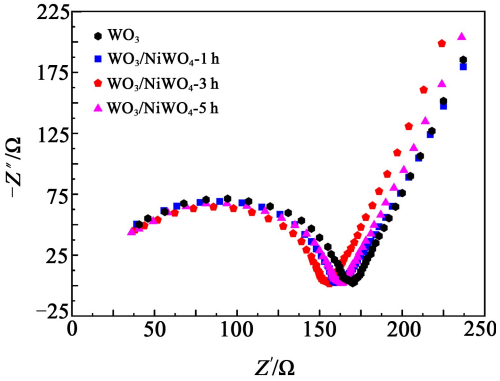


图 8　WO_3 薄膜与 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的交流阻抗图

2.4　$WO_3/CuWO_4$ 复合薄膜的光电化学性能分析

结合薄膜的光电流测试、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 薄膜，$WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜具有更好的光电流特性和光电催化活性。$WO_3/NiWO_4$-3 h 复合薄膜具有最佳的光电流密度和光电催化降解效率，可认为是以下原因引起的：$WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的构建扩展了对太阳光的吸收范围，改善了对太阳光的利用率，促进了电子-空穴对的产生，进而提高了薄膜的光电流密度和光电催化效率。图 9 展示了 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的能级结构和载流子转移过程。在模拟太阳光照射和外加电压的条件下，部分电子由 $NiWO_4$ 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 $NiWO_4$，剩余的空穴与 H_2O 反应形成活性·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（如图 8）进一步证明。因此，$WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜比 WO_3 薄膜具有更优秀的光电流特性和光电催化活性。但 $NiWO_4$ 的沉积超过一定的量之后会使 $WO_3/NiWO_4$ 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 中 $WO_3/NiWO_4$-5 h 结果所示），这可能是由于过量的沉积使 $NiWO_4$ 层变厚，进而覆盖住下层的 WO_3 块状结构，导致 WO_3 薄膜的光电化学反应位点减少，从而使 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的光电流密度减小且光电催化性能减弱。因此，$WO_3/NiWO_4$-3 h 具有最高的光电流密度和光电催化活性。

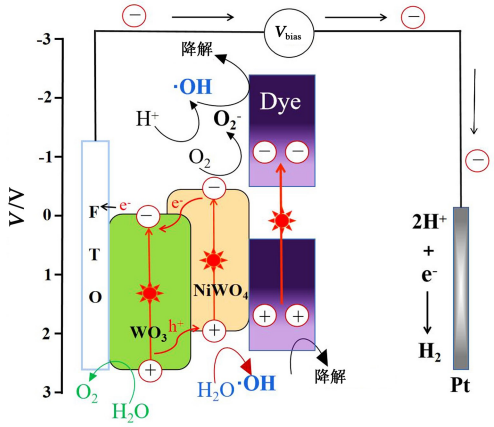


图 9　$WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的光电催化原理图

3 结论

(1)XRD 图谱分析、SEM 观测都表明不同水热时长的 $NiWO_4$ 均匀地生长在 WO_3 薄膜上。

(2)相较于 WO_3 薄膜，$WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的构建改善了对太阳光的吸收范围，促进了电子的产生，在模拟太阳光照射和施加电压的条件下电子空穴不易复合，进而使 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜的光电流特性和光电催化活性均优于纯 WO_3 薄膜。

(3)水热反应时长为 3 h 的 $WO_3/NiWO_4$ 复合薄膜样品具有最佳的光电化学性能。在偏压为 1.4 V 下 $WO_3/NiWO_4$-3 h 复合薄膜的光电流密度值达到 1.94 mA/cm^2。光电催化降解亚甲基蓝的效率为 57.1%。

参考文献：

[1] Dutta V, Sharma S, Raizada P, et al. An overview on WO_3 based photocatalyst for environmental remediation[J]. J. of Environmental Chemical Engin., 2021, 9(1): 105018.

[2] Cong S, Tian Y, Li Q, et al. Single-crystalline tungsten oxide quantum dots for fast pseudocapacitor and electrochromic applications[J]. Adv. Mater., 2014, 26(25): 4260-4267.

[3] 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.

[4] Tacca A, Meda L, Marra G, et al. Photoanodes based on nanostructured WO_3 for water splitting[J]. ChemPhysChem, 2012, 13(12): 3025-3034.

[5] 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.

[6] 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 Appl. Materials & Interfaces, 2014, 6(24): 22051-22060.

[7] Zhou J, Lin S, Chen Y, et al. Facile morphology control of WO_3 nanostructure arrays with enhanced photoelectrochemical performance[J]. Appl. Surface Science, 2017, 403: 274-281.

[8] Yong S M, Nikolay T, Ahn B T, et al. One-dimensional WO_3 nanorods as photoelectrodes for dye-sensitized solar cells [J]. J. of Alloys and Compounds, 2013, 547: 113-117.

[9] Ng C Y, Razak K A, Lockman Z. WO_3 nanorods prepared by low-temperature seeded growth hydrothermal reaction[J]. J. of Alloys and Compounds, 2014, 588: 585-591.

[10] Liu Y S, Xi X L, Nie Z R, et al. Effect of hydrothermal conditions on crystal structure, morphology and visible-light driven photocatalysis of WO_3 nanostructures[J]. Materials Science Forum, 2020, 993: 893-898.

[11] Zhan F, Li J, Li W, et al. In situ formation of $CuWO_4/WO_3$ heterojunction plates array films with enhanced photoelectrochemical properties[J]. Inter. J. of Hydrogen Energy, 2015, 40(20): 6512-6520.

[12] Salimi R, Alvani A A S, Mei B T, et al. Ag-functionalized $CuWO_4/WO_3$ nanocomposites for solar water splitting[J]. New J. of Chemistry, 2019, 43(5): 2196-2203.

[13] Guo X, Li M, Liu Y, et al. Hierarchical core-shell electrode with $NiWO_4$ nanoparticles wrapped $MnCo_2O_4$ nanowire arrays on Ni foam for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. J. of Colloid and Interface Science, 2020, 563: 405-413.

[14] Zhu J, Li W, Li J, et al. Photoelectrochemical activity of $NiWO_4/WO_3$ heterojunction photoanode under visible light irradiation[J]. Electrochimica Acta, 2013, 112: 191-198.

[15] Do T H, Van C N, Tsai K A, et al. Superior photoelectrochemical activity of self-assembled $NiWO_4$-WO_3 heteroepitaxy[J]. Nano Energy, 2016, 23: 153-160.

[16] Anis S F, Lalia B S, Palmisano G, et al. Photoelectrochemical activity of electrospun $WO_3/NiWO_4$ nanofibers under visible light irradiation[J]. J. of Materials Science, 2018, 53(3): 2208-2220.

[17] Anis S F, Mostafa A O, Hilal N, et al. Nanocrystalline $NiWO_4$-WO_3-$WO_{2.9}$ composite strings: Fabrication, characterization and their electrocatalytic performance for hydrogen evolution reaction[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2020, 51(3): 1264-1274.

[18] Santato C, Odziemkowski M, Ulmann M, et al. Crystallographically oriented mesoporous WO_3 films: synthesis, characterization, and applications[J]. J. of the American Chemical Society, 2001, 123(43): 10639-10649.

[19] Zhang W D, Jiang L C, Ye J S. Photoelectrochemical study on charge transfer properties of ZnO nanowires promoted by carbon nanotubes[J]. The J. of Physical Chemistry C, 2009, 113(36): 16247-16253.

作者简介：

于舒睿(1997—)，男，黑龙江省黑河市人，硕士生，主要研究方向为光电薄膜材料与成像器件；

王　蓟(1978—)，女，辽宁省鞍山市人，博士，副教授，硕士生导师，主要研究方向为光电子技术；

杨继凯(1982—)，男，吉林省白城市人，博士，副教授，硕士生导师，主要研究方向为光电薄膜材料与成像器件。