

纳米多孔 WO₃ 薄膜电极的制备及其光电化学性质

陈 香, 李 洁, 李文章, 陈启元

(中南大学 化学化工学院 有色金属资源化学教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以偏钨酸铵为钨源、十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂, 采用水热法制备纳米 WO₃ 粉体, 并在不同温度下进行煅烧处理, 通过添加分散剂、粘结剂等配制 WO₃ 浆料, 利用刮涂法制备纳米多孔 WO₃ 薄膜电极。通过 TG-DTA、XRD、SEM、BET 以及 UV-vis 吸收光谱等手段对样品进行表征, 采用 Mott-Schottky 测试、稳态光电流谱和交流阻抗谱等方法研究 WO₃ 薄膜电极的光电化学性能。结果表明: 所制备的 WO₃ 为单斜型, 随着热处理温度的升高, WO₃ 粉体结晶度增高, 颗粒粒径增大, 比表面积下降; 将热处理温度为 650 °C 的 WO₃ 粉体制得的薄膜呈多孔蓬松状结构, 其平带电位为 0.45 V, 载流子浓度为 $3.445 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 光电流密度达 2.50 mA/cm²。此外, 进一步探讨颗粒尺寸对其光电性质的影响及其机理。

关键词: WO₃ 多孔薄膜; 纳米晶; 粉末涂敷; 光电化学

中图分类号: O611.4; TK91

文献标志码: A

Preparation and photoelectrochemical properties of nano-porous tungsten trioxide films electrode

CHEN Xiang, LI Jie, LI Wen-zhang, CHEN Qi-yuan

(Key Laboratory of Resources Chemistry of Nonferrous Metals, Ministry of Education,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Tungsten trioxide nanoparticles were synthesized by a hydrothermal method using ammonium metatungstate as tungsten source and cetyl-trimethyl ammonium bromide as surfactant with subsequent calcination treatment at different temperatures. The as-prepared WO₃ nanoparticles were mixed with dispersing agent and binder to obtain WO₃ paste, which was then coated on FTO substrate to fabricate nanocrystalline porous WO₃ films by the doctor-blade method. The obtained materials were characterized by means of TG-DTA, XRD, SEM, BET and UV-vis absorption. The photoelectrochemical properties of the WO₃ film electrodes were investigated by Mott-Schottky, photocurrent-potential curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis. The results indicate that the films are crystalline with a monoclinic and porous structure, and the size of WO₃ increases at elevated calcination temperature. The sample prepared using WO₃ powders calcined at 650 °C shows that the flat band potential, donor carrier density, and photocurrent density are 0.46 V, $3.445 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and 2.50 mA/cm², respectively. The effect of different particle sizes on the photoelectrochemical properties of the WO₃ films was also investigated.

Key words: WO₃ porous films; nanocrystalline; power-coating; photoelectrochemistry

近年来半导体纳米材料一直是研究热点, 其中 TiO₂ 因其价廉、无毒、化学性质稳定等特点备受青

睐^[1-3]。但是, 由于其带隙较宽(锐钛矿, 3.2 eV), 只能被紫外光激发, 而且其光生电子和空穴容易复合,

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2011AA050528); 国家自然科学基金资助项目(51072232)

收稿日期: 2011-11-26; 修订日期: 2012-03-26

通信作者: 李 洁, 教授, 博士; 电话: 0731-88877364; E-mail: lijeliu@csu.edu.cn

导致太阳光的利用率和量子转换效率较低,限制了其在光电化学领域的应用^[4-6]。与 TiO_2 相比, WO_3 也是一种具有相似性质的 n 型半导体材料,但其较小的禁带宽度(2.7 eV)使其具有更良好的可见光响应,而且具有优良的电子传输性能和光电化学性质,因此被广泛应用于电致^[7-8]和光致变色器件^[9]、光催化剂^[10]以及电池材料^[11]等领域。

目前, WO_3 薄膜的制备方法很多,不同的制备方法以及不同制备条件对其晶体结构、显微形貌等产生影响,进而使薄膜的性能发生变化。TSUCHIYA 等^[12]以金属钨片为阳极、Pt 片为阴极利用恒电压阳极氧化法在 NaF 电解液中制备出了有序性高的多孔状 WO_3 ,但是不足的是很难大面积制备薄膜; MARSEN 等^[13]采用磁控溅射法以钨为靶材,在低温条件、氩气/氧气气氛下制备了用于光解水的 WO_3 薄膜,但成本过高,不利于生产;最近, SU 等^[14]采用水热法制备出有序的纳米线和纳米片 WO_3 薄膜,此方法简单,但制备出的纳米片薄膜烧结后光电流密度最高仅为 1.43 mA/cm^2 ,纳米线光电流密度则更低;本文作者所在课题组^[15-17]报道了以偏钨酸铵为钨源,加入聚乙二醇作为稳定剂和造孔剂制备了前驱体溶胶,以浸渍提拉法制得的表面平整光滑的 WO_3 薄膜具有优良的光电性能,但是此方法制出的膜孔隙率不高。基于上述多种制备方法,与真正的产业化要求还有一定的距离,在实际应用中还存在很多问题,因此,寻求一种工艺简单、易操作、低成本、高孔隙率并可大面积制膜的方法具有重大意义。

本文作者采用偏钨酸铵为钨源、十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂,通过水热法制备纳米 WO_3 粉体,然后添加分散剂、粘结剂等配制 WO_3 浆料,利用简单的刮涂法制备出纳米多孔 WO_3 薄膜电极,研究其光电化学性质,并探讨了 WO_3 颗粒大小对薄膜电极光电化学性能的影响。

1 实验

1.1 试剂与仪器

偏钨酸铵(分析纯,北京国药集团生产); 乙基纤维素(分析纯,北京国药集团生产); 乙酰丙酮(分析纯,北京国药集团生产); 十六烷基三甲基溴化铵(分析纯,北京国药集团生产); 松油醇(分析纯,天津市光复精细化工研究所生产); 聚乙二醇(分析纯,天津市光复精细化工研究所生产); 曲拉通(化学纯,汕头市西陇化工有限公司生产); 氨水(分析纯,衡阳市凯信化工

试剂有限公司生产); 硫酸(分析纯,衡阳市凯信化工试剂有限公司生产); 无水乙醇(分析纯,长沙市有机试剂厂生产); 导电玻璃($2 \times 1.5 \text{ cm}^2$, $8 \Omega/\square$, 日本 NSG 公司生产); 3M Scotch 透明胶带(武汉格奥科教仪器有限公司生产)。

SDTQ600 热重-差示扫描量热仪(美国 TA 仪器公司生产); JSM6700F 型场发射扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司生产); X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司生产); Evolution 600 紫外-可见光谱仪(美国 Thermo 公司生产); Zennium 型电化学工作站(德国 Zahner 公司生产); 79-1 磁力加热搅拌器(江苏金坛丰仪器厂生产); SG-3-10 程序控温箱式电阻炉(长沙长城电炉厂生产); DHG-9076A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备公司生产); KQ2200DE 数控超声波清洗器(昆山超声仪器公司生产); 34401A 万用电表(美国 Agilent 公司生产); CHF-XM500 W 氙灯平行光源(北京畅拓科技有限公司生产); FZ-A 辐照计(北京师范大学光学仪器厂生产)。

1.2 WO_3 纳米粉体的制备

按文献[18]的步骤制备 WO_3 纳米粉体,即称取 1.478 g $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于二次去离子水中,加入 6.56 g 十六烷基三甲基溴化铵,氨水调 pH 为 9,磁力搅拌 5 h 后转移至聚四氟乙烯反应釜内,在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 24 h,水热反应后的产物分别用去离子水、无水乙醇洗涤 3 次,置于鼓风干燥箱中于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥后,放入管式炉中于 500 、 650 和 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 3 h,得到黄色粉末样品。

1.3 WO_3 浆料及纳米晶多孔膜的制备

参考文献[19-20]的制备方法,称取 0.35 g WO_3 粉体,加入分散介质松油醇 1.6 mL 、分散剂乙酰丙酮 0.4 mL 以及粘结剂聚乙二醇 0.1 g 和乙基纤维素 0.05 g ,最后加入乳化剂曲拉通 0.4 mL ,以 200 r/min 的速度球磨 5 h,得到细滑的涂刮浆料。

采用涂刮法制备 WO_3 纳米晶多孔电极,将上述研磨好的浆料涂刮于预处理过的 FTO 导电玻璃上,利用 3M Scotch 透明胶带控制膜厚,然后置于马弗炉中以 $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升温至 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 3 h,自然冷却至室温后得到薄膜样品。

1.4 薄膜表征

采用热重-差示扫描量热仪确定热处理温度,温度范围为 $50\sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $15 \text{ }^\circ\text{C/min}$,气氛为空气;采用场发射扫描电子显微镜观察薄膜表面的形

貌; 采用 Rigaku-D-Max rA 12 kW 转靶 X 射线衍射仪对不同条件下制备的产物进行物相分析, 扫描时采用 Cu K α 辐射, 波长 1.540 56 Å, 管压 40 kV, 管流 300 mA; 采用紫外-可见光谱仪对样品进行吸收光谱测试; 以 WO₃ 薄膜/FTO 玻璃为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, 铂片作对电极, 电解质溶液为 0.5 mol/L 的稀硫酸水溶液, 采用电化学工作站和标准三电极法研究光电化学性质, 入射光强度为 100 mW/cm², 光照面积为 3 cm²。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 TG-DTA 测试与分析

图 1 所示为前驱物粉末在空气气氛中的 TG-DTA 曲线。根据 TG-DTA 曲线显示, 室温至 200 °C 之间质量损失率约为 2%, 这是由表面吸附水和部分结晶水的脱除造成的, 且在 70 °C 左右形成一个吸热峰。200~340 °C 之间的质量损失率约为 14%, 此阶段继续脱去结晶水, 在 230 和 260 °C 处有很小的吸热峰, 据文献报道^[21]偏钨酸铵在 300 °C 左右开始分解并释放 NH₃, 对应着 310 °C 处的吸热峰; 340~380 °C 之间质量损失率约为 10%, 这主要由残留在样品中的 CTAB 发生氧化分解所导致^[22], 在 370 °C 形成明显的放热峰; 在 380~470 °C 阶段 WO₃ 发生晶化作用^[18], 并在 405 和 430 °C 处表现出明显的放热峰, TG 曲线显示的质量损失现象是因为未分解完的有机物 CTAB 继续分解; 500 °C 后 TG 曲线趋于平坦, 表明在该温度下前驱物粉末的化学反应已基本结束。由此可见, 要使前

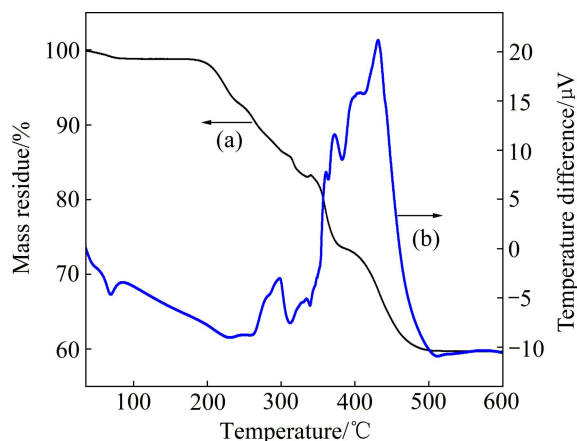


图 1 前驱体粉末的 TG/DTA 曲线

Fig. 1 TG(a) and DTA(b) curves of powder of precursor

驱物全部转化为结构稳定的 WO₃ 晶体, 煅烧温度宜控制在 500 °C 以上。

2.1.2 XRD 表征

图 2(a)所示为不同温度条件下热处理后制备的 WO₃ 粉体的 XRD 谱。由图 2(a)可看出, 在 2 θ 约为 23.10°、23.58°和 24.34°处均出现强衍射峰, 分别对应于单斜相 WO₃ 标准图谱(PDF 卡片 72-0677)的(002)、(020)和(200)晶面。随着煅烧温度的升高, 衍射峰逐渐增强, 说明 WO₃ 结晶度越高, 生长越趋于完整。图 2(b)所示为不同热处理温度的 WO₃ 粉体制得薄膜的 XRD 谱。由图 2(b)可知, 制膜二次煅烧后 WO₃ 晶相没有发生变化, 且结晶度变化趋势和粉体一样。根据 XRD 线性宽化法, 利用图 2(b)单斜相(002)、(020)、(200)三晶面衍射峰, 通过 Scherrer 公式计算 WO₃ 薄膜的平均粒度:

$$D_{hkl} = k\lambda / (\beta \cos \theta_{hkl}) \quad (1)$$

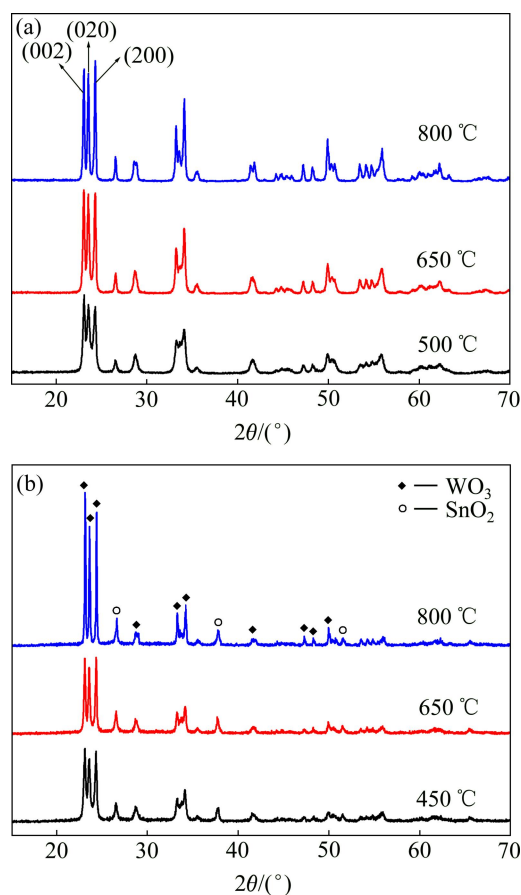


图 2 不同热处理温度下 WO₃ 粉体和粉体浆料涂敷于导电基底并经 450 °C 煅烧处理制得的 WO₃ 薄膜的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of WO₃ powders calcined at different temperatures(a) and WO₃ films fabricated via paste casting through WO₃ powders on FTO and post heating at 450 °C(b)

式中: D_{hkl} 是垂直于晶向(hkl)方向上晶粒的粒度, k 是常数, λ 为 X 射线波长, β 是(hkl)晶面衍射峰的半高宽, θ_{hkl} 是(hkl)晶面的 Bragg 衍射角, 可以估算出样品的平均粒度如表 1 所示。从表 1 可知, 随着温度的上升, WO_3 的晶粒尺寸逐渐增大。

表 1 不同热处理温度下 WO_3 颗粒尺寸及比表面积

Table 1 Particle size and surface area of WO_3 films calcined at different temperatures

Temperature/ °C	Size from BET/nm	Size from XRD/nm	Size from SEM/nm	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
500	35	33	50	13.5
650	43	39	80	6.33
800	—	55	170	—

2.1.3 BET 表征

图 3(a)所示为 500 °C 下煅烧后 WO_3 粉体的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布图。从图 3(a)可看出, 样品

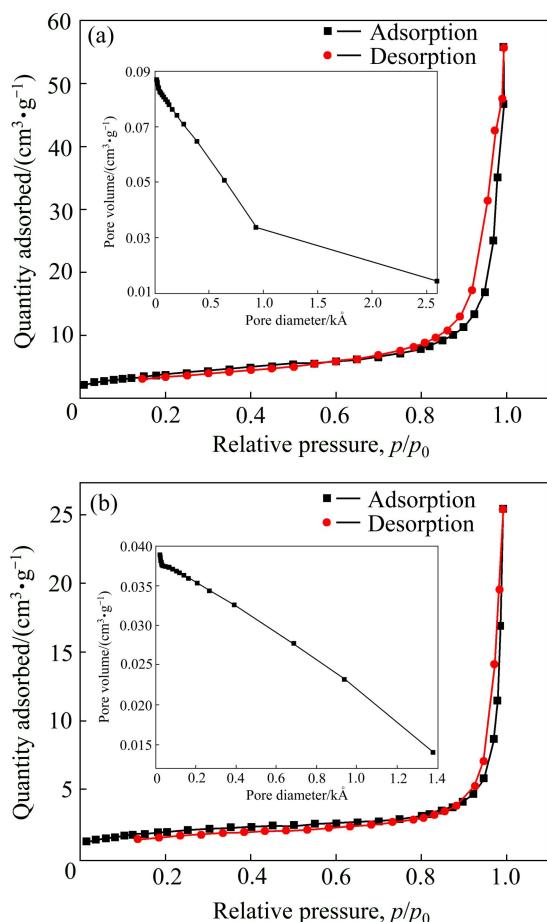


图 3 500 °C 和 650 °C 热处理温度下 WO_3 粉体 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布图

Fig. 3 Nitrogen sorption isotherms and pore size distribution curves of WO_3 powders calcined at 500 °C (a) and 650 °C (b)

WO_3 的吸附、脱附等温线变化趋势大致相同, 在相对压力 p/p_0 (p_0 为饱和压力) 为 0.8~0.96 范围内出现了滞后环, 说明样品具有孔隙结构。由孔径分布图可以看出, WO_3 的比表面积为 $13.50 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 40 nm 以下。图 3(b)所示为 650 °C 下煅烧后, WO_3 粉体的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布图, 同上述分析可得 WO_3 的比表面积为 $6.33 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均粒径如表 1 所示。由此可见, 随热处理温度增加, 比表面积减少。当温度从 500 提高至 650 °C, 比表面积减少 50% 左右。

2.1.4 SEM 表征

图 4 所示为将不同热处理温度的 WO_3 粉体制得薄膜的 SEM 像。从图 4 可看出, 薄膜由表面分布均匀且大小相似的纳米晶体相互连接构成, 表面粗糙, 孔隙率高, 随着颗粒的粒径逐渐增大, 薄膜孔隙率逐渐降低, 颗粒平均粒径如表 1 所示。由表 1 可看出, WO_3 粉体制备过程中随着煅烧温度的升高颗粒逐渐增大, 这是因为温度较低时, 相对过饱和度增大, 晶体以成核为主, 颗粒较小; 温度升高, 相对过饱和度降低, 晶体以生长为主, 颗粒变大。图 4(b)所示为 500 °C 热处理粉体制得的薄膜截面 SEM 像, 可看出制备的 WO_3 薄膜为高孔隙率的蓬松状结构, 膜厚约为 2.2 μm 。

2.2 UV-vis 吸收光谱

图 5 所示为不同热处理温度的 WO_3 粉体制得的薄膜的紫外-可见吸收光谱。从图 5 可看出, 样品的吸收光谱范围差别不大, 均在 470 nm 以下。热处理温度为 650 °C 的 WO_3 粉体制得的薄膜在 300~450 nm 波长范围内的光吸收率最高。这主要是因为样品的结晶度随温度升高而提高, 使得其光吸收效率提高。随着温度提高, 结晶度提高导致颗粒尺寸随之增大, 然而孔隙率急剧下降, 反而不利于光吸收。

2.3 Mott-Schottky 测试

Mott-Schottky 测试是采用三电极体系, 在 0.5 mol/L H_2SO_4 电解质中进行的, 测试结果如图 6 所示。由图 6 可知, Mott-Schottky 曲线在线性区间的斜率为正, 表明样品载流子为自由电子, 验证了制备的 WO_3 薄膜属于 n 型半导体^[16]。其平带电位(φ_{fb})和载流子浓度(N_d)可通过 Mott-Schottky 图的截距和斜率来获得, 其关系式如下:

$$\frac{1}{C_{\text{sc}}^2} = \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0 q N_d} \left(\varphi - \varphi_{\text{fb}} - \frac{k_B T}{q} \right) \quad (2)$$

式中: ε 和 ε_0 分别为半导体和真空介电常数; φ_{fb} 为半导体平带电位; φ 是外加电位; q 为电子电量; N_d 为

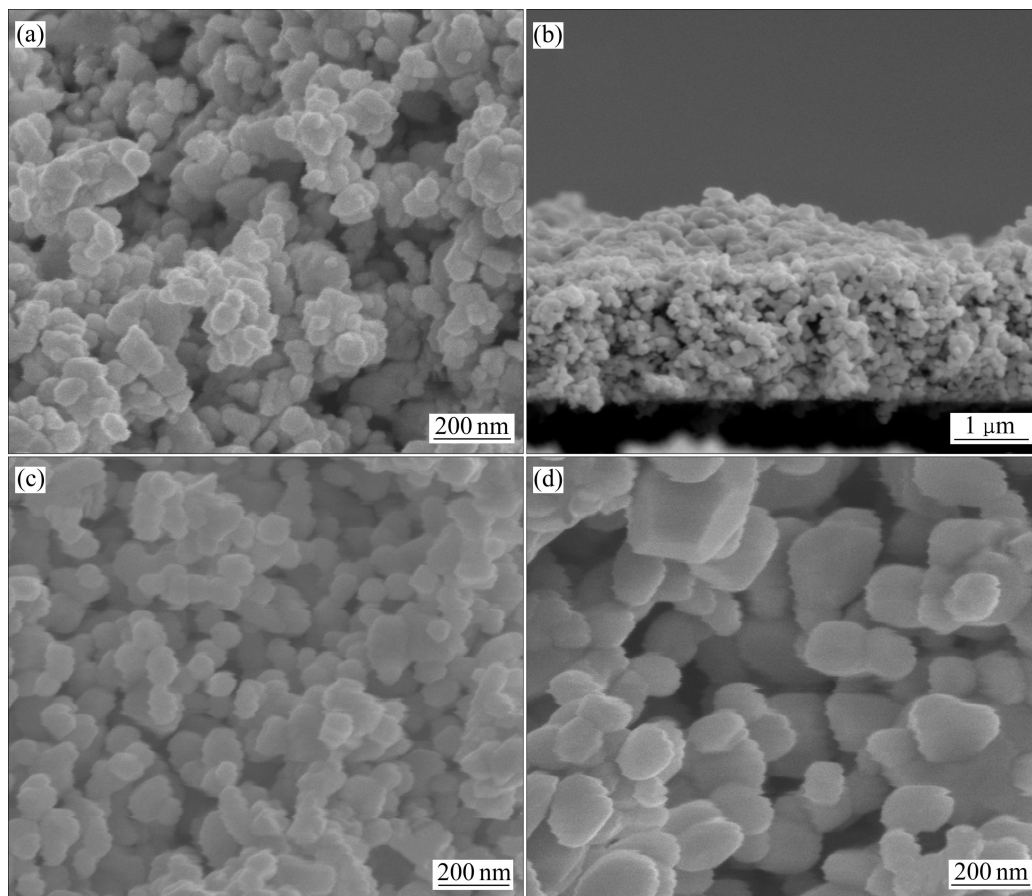


图 4 不同热处理温度下 WO_3 粉体涂覆于导电基底并经 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧处理所制备薄膜的 SEM 像与截面图

Fig.4 SEM surface images of WO_3 films fabricated via paste casting through WO_3 powders calcined at different temperatures and cross-sectional view of WO_3 film on FTO and post heating at $450\text{ }^\circ\text{C}$: (a) Surface, $500\text{ }^\circ\text{C}$; (b) Cross-section, $500\text{ }^\circ\text{C}$; (c) Surface, $650\text{ }^\circ\text{C}$; (d) Surface, $800\text{ }^\circ\text{C}$

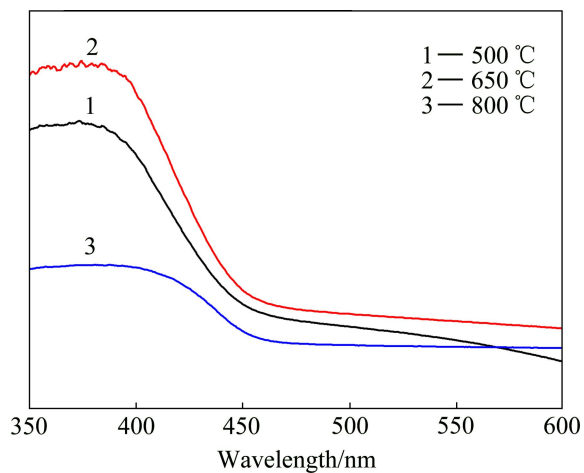


图 5 不同热处理温度下 WO_3 薄膜的 UV-vis 吸收光谱

Fig. 5 UV-vis absorption spectra for WO_3 films fabricated via paste casting through WO_3 powders calcined at different temperatures

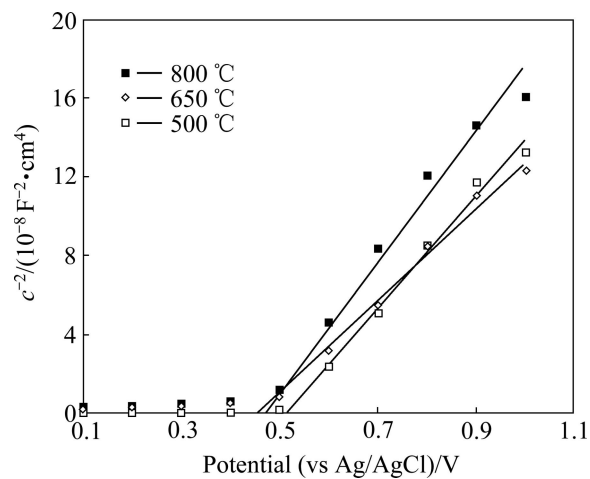


图 6 不同热处理温度下 WO_3 薄膜电极的 Mott-Schottky 曲线

Fig. 6 Mott-Schottky plots of WO_3 film fabricated via paste casting through WO_3 powders calcined at different temperatures

半导体的掺杂浓度; k_B 为 Boltzmann 常数; T 为绝对温度。WO₃ 的 ε 为 50, ε_0 为 8.85×10^{-14} F/cm², $T = 298$ K。根据公式可知, φ 对 $1/C_{sc}^2$ 中的斜率越小, 则空间电荷层载流子浓度越大, 并可计算出平带电位和载流子浓度 N_d , 其值见表 2。从表 2 可看出, 随着粉体制备过程中煅烧温度升高, 颗粒粒径的增大, 由粉末涂敷法制得 WO₃ 薄膜的载流子浓度则呈先增大后减小的趋势, 650 °C 粉体制得的 WO₃ 薄膜电极空间电荷层载流子浓度最大, 当粉体热处理温度为 500 °C 时样品颗粒小, 晶界多, 影响载流子浓度, 当煅烧温度升高, 颗粒随之增大, 晶界面减少, 从而载流子浓度增大。当温度进一步提高时, 虽然颗粒增大晶界减少, 但是微小颗粒结晶成大晶粒使得体缺陷和表面缺陷浓度减小, 颗粒尺寸超过一定范围后光生电子容易发生复合^[18], 从而降低载流子浓度。此外, 650 °C 热处理粉体制得的 WO₃ 薄膜电极平带电位最低, 已有文献报道^[23-24]。

表 2 不同热处理温度下 WO₃ 粉体的浆料涂敷于导电基底并经 450 °C 煅烧处理制得的 WO₃ 薄膜电极的平带电位和载流子浓度

Table 2 Flat band potential and donor carrier density of WO₃ films fabricated via paste casting through WO₃ powders calcined at different temperatures on FTO and post heating at 450 °C

$t_{\text{annealed}}/^\circ\text{C}$	φ_{fb}/V	$N_d/10^{-20} \text{ cm}^{-3}$
500	0.51	2.79
650	0.45	3.45
800	0.47	2.38

2.4 光电化学性质测试

为了研究 WO₃ 薄膜电极的光电性能, 采用三电极体系, 以 H₂SO₄ 溶液为电解质, 通过测量光电流来研究电极的光电化学性能。图 7 所示为不同热处理温度的 WO₃ 粉体制得薄膜电极在 500 W 氙灯光源(光强为 100 mW/cm²)照射下的光电流—电位特性图, 扫描速率为 10 mV/s。从图 7 可以看出, 在 1.2 V 偏压下, 热处理温度为 500、650 和 800 °C 的粉体制得的薄膜的光电流密度分别为 2.1、2.5 和 0.6 mA/cm²。随着热处理温度的上升, 粉体颗粒尺寸逐渐增大, 薄膜电极光电流呈现出先增大后减少的趋势。根据文献^[15, 18]报道可知, 颗粒尺寸(D)是影响光电流大小的主要因素, WO₃ 薄膜是 n 型半导体, 其空穴扩散长度(L_p)约为 150 nm, 当 $D > L_p$ 时, 复合的几率将增大, 因此光电活性下降; 当 $D < L_p$ 时 WO₃ 颗粒粒径越小, 薄膜的

晶界越多, 复合空间也越大, 光电性能也会下降。因此, 在光电化学池体系中存在一个最佳颗粒尺寸值。热处理温度为 500 °C 时, 由于颗粒尺寸为 50 nm, 粒径过小, 晶界太多, 影响其光生电子传输性能。当煅烧温度上升至 800 °C 时, 颗粒尺寸明显增大为 170 nm, 大于 L_p , 容易复合, 光电流明显下降, 这也是 2.3 节中载流子浓度减小的理由。所以, 本实验中热处理温度为 650 °C 时, 颗粒粒径为 80 nm 是最佳颗粒尺寸, 表现出最优光电性能。

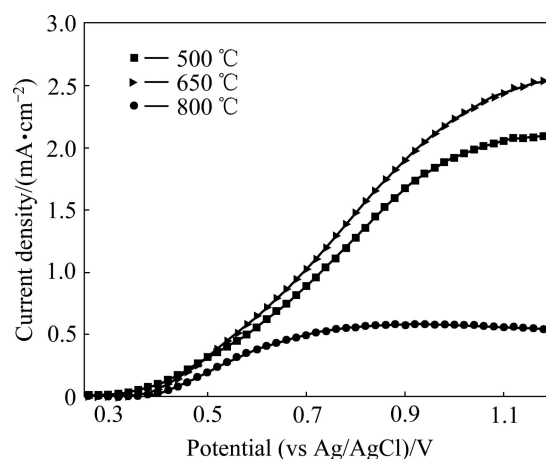


图 7 不同热处理温度下 WO₃ 粉体浆料涂敷于导电基底并经 450 °C 煅烧处理制得的 WO₃ 薄膜电极的光电流—电压曲线

Fig.7 Photocurrent — potential curves for WO₃ films fabricated via paste casting through WO₃ powders calcined at different temperatures on FTO and post heating at 450 °C

图 8 所示为不同热处理温度的 WO₃ 粉体制得的薄膜电极的电化学交流阻抗谱, 频率扫描范围是 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^4$ Hz, 外加偏压为 0.8 V。从图 8 可看出, 阻抗图谱由两个半圆 Z1、Z2 组成, Z1 对应的半圆是电子在 WO₃ 薄膜中传输和复合阻抗, Z2 对应的半圆是由电子从 WO₃ 薄膜传输到导电玻璃的复合阻抗, Z1 半径远远大于 Z2 半径。由此可见, WO₃ 薄膜中的电子复合与扩散引起的阻抗是电池阻抗的主要部分, 电子传输到导电玻璃引起的阻抗对电池性能的影响较小, 其中 Z1 半径大小随着热处理温度的升高呈先增大后减小的趋势, 热处理温度为 650 °C 时样品阻抗半径最小, 表明电子在 WO₃ 薄膜中传输和复合阻抗最小, 光生电子传输性能最优, 这与 Mott-Schottky、光电流测试结果相一致。Z2 在 500 和 650 °C 时半径很小, 几乎趋于零, 当煅烧温度升高至 800 °C 时, Z2 半径显著增大, 表明粉体颗粒过大会导致样品与导电基底 FTO 粘结不紧密, 从而使 WO₃ 与导电玻璃之间的

电子传输电阻增大, 进一步影响其光电性能。图9所示为对电解池进行电路分析得电极的等效电路图, $R_{\text{FTO}/\text{WO}_3}$ 表示导电玻璃与 WO₃ 界面的电阻; R_{WO_3} 表示电子在 WO₃ 膜转移的复合阻抗; R_1 、 C 分别表示电解质与 WO₃ 界面间的电阻和电双层电容。

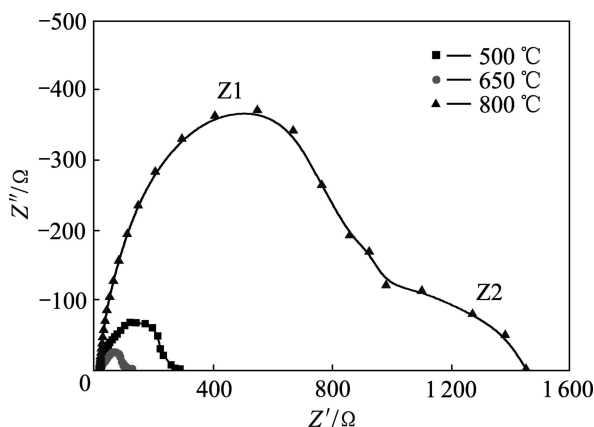


图8 不同热处理温度下 WO₃ 粉体所制备的薄膜电极的交流阻抗谱

Fig. 8 Impedance spectra for WO₃ films fabricated via paste casting through WO₃ powders calcined at different temperatures

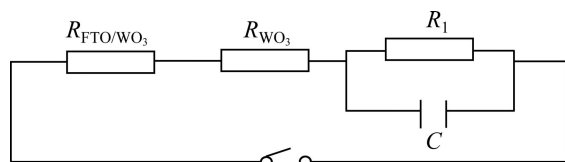


图9 WO₃ 薄膜电极的交流阻抗图的等效电路图

Fig. 9 Equivalent circuit used for modeling EIS of WO₃ films electrode

3 结论

1) 采用水热法在不同温度下进行煅烧制备出不同粒径的 WO₃ 粉体, 利用粉末涂敷法制备出高孔隙率的纳米多孔 WO₃ 薄膜电极, 此方法简单, 低成本, 并可制得大面积薄膜。

2) 制备的 WO₃ 薄膜样品都是单斜型 WO₃, 随着热处理温度的升高, 结晶度增大, 晶粒尺寸增大, 比表面积下降, 晶界面减小, 薄膜呈多孔蓬松状结构, 热处理温度为 650 °C 的粉体制备出的 WO₃ 薄膜吸光率最大。

3) 热处理温度不同导致颗粒尺寸不一样是影响 WO₃ 薄膜光电性能的重要因素, 当热处理温度为 650 °C 的粉体制备成膜时, 样品表现出最优良的光电性能,

载流子浓度为 $3.45 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 平带电位为 0.46 V, 光电流密度为 2.5 mA/cm²。

REFERENCES

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Photolysis-decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor[J]. Nature, 1972, 238(58): 37–38.
- [2] SHUKLA P K, KAM R K, SINGH A K, SRIVASTAVA O N. Studies on PV assisted PEC solar cells for hydrogen production through photoelectrolysis of water[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(1): 135–141.
- [3] BAI Jing, LIU Yan-biao, LI Jin-hua, ZHOU Bao-xue, ZHENG Qing, CAI Wei-min. A novel thin-layer photoelectrocatalytic (PEC) reactor with double-faced titania nanotube arrays electrode for effective degradation of tetracycline[J]. Applied Catalysis B, 2010, 98(3/4): 154–160.
- [4] LEE Y L, CHI C F, LIAU S Y. CdS/CdSe Co-sensitized TiO₂ photoelectrode for efficient hydrogen generation in a photoelectrochemical cell[J]. Chemistry of Materials 2009, 22(3): 922–927.
- [5] LIU Sheng-wei, YU Jia-guo, WANG Wen-guang. Effects of annealing on the microstructures and photoactivity of fluorinated N-doped TiO₂[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12: 12308–12315.
- [6] 童海霞, 陈启元, 尹周澜, 胡慧萍, 李 洁, 赵 理. 包覆型催化剂 WO₃-TiO₂ 的制备及其光催化性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(4): 682–687.
TONG Hai-xia, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, HU Hui-ping, LI Jie, ZHAO Li. Preparation and photocatalytic activity of TiO₂ photocatalyst coated with WO₃[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(4): 682–687.
- [7] GEORG A, GRAF W, WITTWER V. Switchable windows with tungsten oxide[J]. Vacuum, 2008, 82(7): 730–735.
- [8] PANG Yue-hong, CHEN Qin, SHEN Xiao-fang, TANG Li-li, HE Qian. Size-controlled Ag nanoparticle modified WO₃ composite films for adjustment of electrochromic properties[J]. Thin Solid Films, 2010, 518: 1920–1924.
- [9] HE Tao, YAO Jian-nian. Photochromic materials based on tungsten oxide [J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(43): 4547–4557.
- [10] KIM H, SENTHIL K, YONG K. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of tungsten oxide nanorods grown by thermal evaporation[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 120(2/3): 452–455.
- [11] 李文章, 李 洁, 王 旋, 黄 晔, 陈启元. 不同衬底上纳米晶 WO₃ 薄膜的光致发光特性[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1080–1086.
LI Wen-zhang, LI Jie, WANG Xuan, HUANG Ye, CHEN Qi-yuan. Photoluminescence of nano-structured WO₃ films on

- different substrates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 1080–1086.
- [12] TSUCHIYA H, MACAK J M, SIEBER I, LUCIANO T, ANDREI G, KAMILA S, PATRIK S. Self-organized porous WO_3 formed in NaF electrolytes[J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7(3): 295–298.
- [13] MARSEN B, MILLER E, PALUSELLI D, RICHARD E R. Progress in sputtered tungsten trioxide for photoelectrode applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(15): 3110–3115.
- [14] SU Jin-zhan, FENG Xin-jian, JENNIFER D S, GUO Lie-jin, CRAIG A G. Vertically aligned WO_3 nanowire arrays grown directly on transparent conducting oxide coated glass: synthesis and photoelectrochemical properties[J]. Nano Letters, 2011, 11(1): 203–208.
- [15] 李文章, 李 洁, 王 璇, 张姝娟, 陈启元. 聚合物先驱体法制备立方相 WO_3 薄膜的光电化学性质[J]. 物理化学学报, 2010, 26(9): 2343–2348.
- LI Wen-Zhang, LI Jie, WANG Xuan, ZHANG Shu-Juan, CHEN Qi-Yuan. Photoelectrochemical properties of cubic tungsten trioxide films obtained by the polymeric precursor method[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(9): 2343–2348.
- [16] LI Wen-zhang, LI Jie, ZHANG Shu-juan, MA Jun, CHEN Qi-yuan. Photoelectrochemical and physical properties of WO_3 films obtained by the polymeric precursor method[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(24): 13137–13145.
- [17] LI Wen-zhang, LI Jie, ZHANG Shu-juan, MA Jun, CHEN Qi-yuan. Effect of citric acid on photoelectrochemical properties of tungsten trioxide films prepared by the polymeric precursor method[J]. Applied Surface Science, 2010, 23(256): 7077–7082.
- [18] SUK J H, HWICHAN J, PRAMOD H B, JAE S L. Size effects of WO_3 nanocrystals for photooxidation of water in particulate suspension and photoelectrochemical film systems[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34: 3234–3242.
- [19] LEE J K, JEONG B H, JANG S I, KIM Y G, JANG Y W, LEE S B, KIM M R. Preparations of TiO_2 pastes and its application to light-scattering layer for dye-sensitized solar cells[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 15: 724–729.
- [20] SEIGO I, PETER C, PASCAL C, MOHAMMAD K N, PAUL L, PETER P, MICHAEL G. Fabrication of screen-printing pastes from TiO_2 powders for dye-sensitized solar cells[J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2007, 15: 603–612.
- [21] YANG Hai-tao, SHANG Fu-liang, GAO Ling, HAN Hai-tao. Electrochromic and optical properties of WO_3 film prepared by dip coating-pyrolysis[J]. Applied Surface Science Structure, 2007, 253: 5553–5557.
- [22] GUIDI V, BLO M, BUTTURI M A, CAROTTA M C, GALLIERA S, GIBERTI A, MALAGU C, MARTINELLI G, PIGA M, SACERDOTI M, VENDEMIATI B. Aqueous and alcoholic syntheses of tungsten trioxide powders for NO_2 detection[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004, 100: 277–282.
- [23] CHENG X F, LENG W H, LIU D P, ZHANG J Q, Cao C N. Enhanced photoelectrocatalytic performance of Zn-doped WO_3 photocatalysts for nitrite ions degradation under visible light[J]. Chemosphere, 2007, 68: 1976–1984.
- [24] KUMARI S, CHAUDHARY Y S, AGNIHOTRY S A, TRIPATHI C, VERMA A, CHAUHAN D, SHRIVASTAV R, DASS S, SATSANGI V R. A photoelectrochemical study of nanostructured Cd-doped titaniumoxide[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32: 1299–1302.

(编辑 龙怀中)