

引用格式: ZHOU Yujian, YANG Xue, YANG Jikai, et al. Preparation and Photoelectrocatalytic Properties of WO₃/Pt Composite Film[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(3):0331002

周玉鉴, 杨雪, 杨继凯, 等. WO₃/Pt 复合薄膜的制备及其光电催化性能[J]. 光子学报, 2021, 50(3):0331002

WO₃/Pt 复合薄膜的制备及其光电催化性能

周玉鉴¹, 杨雪², 杨继凯^{1,2}, 聂德财², 于舒睿², 肖楠², 侯志鹏¹, 赵一铭²,
王新², 王国政², 宦克为², 刘文新²

(1 微光夜视技术重点实验室, 西安 710065)

(2 长春理工大学理学院, 长春 130022)

摘要: 导电玻璃作为基底水热法生长了 WO₃ 纳米棒, 通过电沉积法改变沉积 Pt 的时间 (40 s, 80 s, 120 s), 以 WO₃ 纳米棒为基底沉积得到不同的 WO₃/Pt 复合薄膜样品。通过 X 射线衍射分析和扫描电子显微镜等测试手段将 WO₃ 纳米棒薄膜和 WO₃/Pt 复合薄膜样品进行表征。结果表明成功制备了 WO₃/Pt 复合薄膜样品。漫反射结果显示 WO₃/Pt 复合薄膜与 WO₃ 薄膜相比具有更强的光吸收。交流阻抗谱显示 WO₃/Pt 复合薄膜与 WO₃ 纳米棒薄膜相比增强了电荷转移效率。利用光电流、光电催化对 WO₃/Pt 复合薄膜进行光电性能测试, 结果表明 WO₃/Pt 复合薄膜相较于单一 WO₃ 薄膜光电流活性更高和光电催化活性更强, 并且沉积时间为 80 s 的 WO₃/Pt 复合薄膜显示最为优异的光电流和光电催化性能。同时, 沉积时间为 80 s 的 WO₃/Pt 复合薄膜的光电催化性能优于其光催化和电催化性能。

关键词: WO₃; Pt; 光电流; 光电催化; 光谱测试

中图分类号: O643

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20215003.0331002

Preparation and Photoelectrocatalytic Properties of WO₃/Pt Composite Film

ZHOU Yujian¹, YANG Xue², YANG Jikai^{1,2}, NIE Decai², YU Shurui², XIAO Nan², HOU Zhipeng¹,
ZHAO Yiming², WANG Xin², WANG Guozheng², HUAN Kewei², LIU Wenxin²

(1 *Science and Technology on Low-Light-Level Night Vision Laboratory, Xi'an 710065*)

(2 *College of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022*)

Abstract: WO₃ nano-rods were synthesized on the FTO substrate by hydrothermal method. Pt nanoparticles with different deposition time (40 s, 80 s, 120 s) was loaded onto WO₃ nano-rods by an electrodeposition method to prepare WO₃/Pt composite film photoanodes. Characterization of samples was conducted by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, the results show that the WO₃/Pt composite films have been synthesized. Diffuse reflectance spectra show that the WO₃/Pt composite film has more strong absorption than pure WO₃ nano-rods film. Electrochemical impedance spectroscopy shows that the WO₃/Pt composite film enhances a charge transfer efficiency compared with pure WO₃ nano-rods film. The photoelectric properties of the samples were obtained from the photocurrent and the photoelectric catalysis. The WO₃/Pt composite film samples have higher photocurrent and photoelectric catalytic (PEC) activity than pure WO₃, and the sample obtained by depositing for Pt nanoparticles at 80 s (WO₃/Pt-80 s)

基金项目: 国家自然科学基金 (Nos. 51502023, 11874091), 吉林省科技厅研发项目 (Nos. 20200201077JC, 20190701024GH, 20180201033GX, 20190302125GX), 吉林省教育厅项目 (Nos. JJKH20181103KJ, JJKH20190588KJ, JJKH20200777KJ)

第一作者: 周玉鉴 (1978-), 男, 高级工程师, 本科, 主要研究方向为微光夜视技术。Email: zhouyujian812@163.com

通讯作者: 杨继凯 (1982-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为光电薄膜材料、光催化、电致变色材料。Email: jikaiyang0625@163.com

收稿日期: 2020-09-11; **录用日期:** 2020-11-30

<http://www.photon.ac.cn>

has the highest photocurrent and photoelectric catalytic activity. Meanwhile, the photoelectric catalytic activity of WO_3/Pt -80s composite film is higher than direct photocatalysis or electric catalysis of WO_3/Pt -80s composite film.

Key words: WO_3 ; Pt; Photocurrent; Photoelectrocatalysis; Spectral test

OCIS Codes: 310.0310; 160.4236; 120.4241; 000.2658

0 引言

随着现代社会的迅速发展,人们对能源材料的需求日益增加。半导体材料作为现代新能源技术的基础,在节能、环境保护和人工智能等多个领域得到了极为广泛的应用^[1-2]。其中,半导体光电催化材料具有催化活性高、环保且无二次污染等特性,在太阳能电池、污水降解处理等领域取得了应用价值^[3-6]。最近几年,如何稳定有效地提高半导体材料光电催化性能是目前的研究热点^[3-6]。 WO_3 制备工艺简单且价格低廉、没有毒性、资源丰富,且具有良好的化学稳定性。另外, WO_3 带隙宽度(2.6 eV)较低、可以利用可见波段范围的光谱进而进行光电催化^[7-10],已经成为人们广泛研究的光电催化材料^[11-18]。然而,单一的 WO_3 材料在光电催化过程中存在着光生电子-空穴复合率高、对可见光的利用率低等缺陷,对其光电催化性能有一定的影响^[19-20]。为了解决这个问题,众多研究表明贵金属纳米粒子与 WO_3 材料复合可构成肖特基结,促进光生载流子的分离与转移,增强对可见光的吸收,进而优化 WO_3 材料的光电催化性能^[21-23]。

到目前为止,FU L与ZHENG Yuhong等^[24]开发一种新的合成方法来制备 WO_3 -Ag杂化纳米线,用于硝基苯(NB)光催化加氢制苯胺。通过扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)、X射线衍射仪技术(X-Ray Diffraction, XRD)、 N_2 吸附/解吸和拉曼光谱测试,表明 WO_3 -Ag杂化纳米线的多孔网络结构显示出高比表面积,光催化性能也有所提高。PARK K W课题组^[25]制备了Au- WO_3 ,并对其进行了电催化测试。XIANG Q等^[26]采用离子交换法和煅烧法制备了Au NP@ WO_3 NRs复合材料,并对其光催化性能进行测试,实验结果显示复合材料相较于 WO_3 纳米线具有更优异的光催化性能,降解效率大大提升。FIRKALA T等^[27]使用微波辅助水热法制备了 WO_3 薄膜并在此基础上通过浸渍沉积的方法制备了Au/ WO_3 复合薄膜,使用甲基橙水溶液测试所制备的纳米材料退火前后的光催化活性,实验结果表明复合后的样品具有更好的光催化活性,复合样品的光催化活性提高了约2.5倍,分析认为这是由于样品内部的光生电子由 WO_3 转移到Au纳米粒子,抑制了样品电子-空穴的复合,光电化学性能提高。

然而,贵金属体系内有关 WO_3 与Pt金属复合的催化性能研究鲜有报道。DONG P等^[28]通过溶胶凝胶、旋涂和紫外光还原三步成功制备出纯 WO_3 和Pt/ WO_3 复合薄膜,并对亚甲基蓝溶液进行了光催化降解实验,发现,Pt/ WO_3 复合薄膜与纯 WO_3 相比较对亚甲基蓝溶液的降解效率更高,光催化性能更强。ESPOSITO D V等^[29]首先通过磁控溅射法在FTO上沉积 WO_3 薄膜,再通过电沉积法在 WO_3 表面沉积Pt以制备Pt修饰的 WO_3 薄膜。通过甲醇电催化降解过程表明Pt粒子的沉积对 WO_3 表面进行催化改性可以大大增加阳极处的甲醇氧化反应(Methanol Oxidation Reaction, MOR)活性,从而导致甲醇电解制氢的速率显著提高。CUI X等^[30]首先使用介孔二氧化硅(KIT-6)作为硬模板通过简单的一步浇铸法合成介孔氧化钨,再利用常规的硼氢化物还原方法将铂颗粒以7.5wt%的Pt负载量负载在介孔氧化钨上,制备得到介孔结构的Pt/ WO_3 电化学催化剂,所得的介孔结构的Pt/ WO_3 催化剂对氢电氧化具有较高的电催化活性,其氢电氧化的质量活性是市售20wt%的Pt/C催化剂的三倍以上。以上研究者们通过不同的方法均成功制备出Pt/ WO_3 复合催化剂,并通过实验得出贵金属Pt纳米粒子的负载,可有效改善单一 WO_3 薄膜的催化性能。本文利用水热法制备 WO_3 纳米棒薄膜,然后通过电沉积法在 WO_3 薄膜上沉积不同时长的Pt纳米粒子,从而制备出具有更大比表面积、不破坏 WO_3 原有晶格结构的 WO_3/Pt 复合薄膜。对 WO_3 薄膜和 WO_3/Pt 复合薄膜进行结构形貌表征、漫反射测试、交流阻抗测试、光电流测试和光电催化测试,研究 WO_3 薄膜与 WO_3/Pt 复合薄膜的光电催化性能,并通过电催化、光催化和光电催化测试比较光电催化的优势,进行了理论分析。

1 实验

1.1 实验试剂与仪器

氢氧化钠(NaOH)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)、盐酸(HCl)、硫酸(H_2SO_4)均购自北京化工厂;钨酸钠(Na_2WO_4 ·

2H₂O)、草酸铵((NH₄)₂C₂O₄)均购自天津市光复科技发展有限公司;氯铂酸(H₂PtCl₄)购自天津盛鑫源化工有限公司;无水硫酸钠(Na₂SO₄)、亚甲基蓝(Methylene blue)均购自西陇化工股份有限公司;氮气购自吉林盛泰气体制造有限公司;实验用水均为自制去离子水。

电子天平(BSA6202S-CW)购自青岛路博伟业环保科技有限公司;磁力搅拌器(JK216664)购自北京精凯达仪器有限公司;超声波清洗机(PL-S100)购自东莞康士洁超声波科技有限公司;水热反应釜(25ML)购自上海壹品科技有限公司;鼓风干燥箱(DHG-9035A)购自上海一恒科学仪器有限公司;高压管试炉(OFT-1200X)购自合肥科晶材料技术有限公司;扫描电子显微镜(S-4800)购自日立高新技术公司;X射线衍射仪(D8 FOCUS)购自布鲁克AXS公司;电化学综合测试工作站(CHI660E)购自上海辰华仪器有限公司;氙灯稳流光源(PLS-SXE300)购自北京泊菲莱科技有限公司;紫外可见分光光度计(V-7000SERIES)购自北京普析通用仪器有限责任公司。

1.2 实验过程

1.2.1 WO₃纳米棒薄膜的制备方法

清洗导电玻璃(Fluorine Doped Tin Oxide, FTO)衬底:取足量氢氧化钠溶于乙醇,室温搅拌15 min,得到饱和的氢氧化钠-乙醇溶液,将FTO放入溶液中,超声波清洗15 min后,N₂吹干后使用万用表测试并确认其导电面。

配置前驱溶液:使用电子天平量取2.31 g的钨酸钠加入70 mL的去离子水中,在室温下充分搅拌后加入50 mL浓度为3 mol/L的盐酸持续搅拌,待形成淡黄色悬浊液后再放入2 g草酸铵,搅拌15 min至溶液透明。

水热法合成WO₃薄膜:用滴管量取3 mL的前驱液放入聚四氟乙烯的水热内衬中,将导电面朝下的FTO浸入溶液,在150°C温度下水热4 h,待样品冷却至室温后,使用去离子水漂洗随后用N₂吹干,之后在450°C的管式炉中退火60 min。

1.2.2 WO₃/Pt复合薄膜的制备方法

取1 mmol/L, H₂PtCl₄加入至0.5 mol/L的H₂SO₄溶液中,作为沉积液。将WO₃纳米棒薄膜作为沉积Pt粒子的基底,作为工作电极,铂网作为对电极,Ag/AgCl电极为参比电极,选择电位是-0.4V的恒电位法,使用沉积液在基底电沉积不同时间(40 s, 80 s, 120 s)的Pt纳米粒子,制备出WO₃/Pt-40 s、WO₃/Pt-80s及WO₃/Pt-120s复合薄膜)。电沉积后使用少量去离子水漂洗并用N₂吹干,之后在300°C的管式炉中退火30 min。

1.2.3 形貌结构表征

选用S-4800型号的扫描电子显微镜观察薄膜样品的表面形貌,选用D8 FOCUS型号的X射线衍射仪获得薄膜样品的XRD表征,选用V-7000SERIES系列的紫外可见分光光度计测量薄膜样品的漫反射性能。

1.2.4 薄膜性能测试

使用三电极体系,连接电化学综合测试工作站,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,进行薄膜样品的光电性能测试。

1) 光电流测试

配置0.01 mol/L的硫酸钠电解液,在光强为50 mW/cm²的氙灯光源模拟太阳光照射的条件下,使用电化学综合测试工作站测试不同待测薄膜样品的光电流。

2) 光电催化测试

配置含有6.0 mg/L亚甲基蓝的0.01 mol/L的硫酸钠混合电解液,在光强为50 mW/cm²的氙灯光源模拟太阳光照射的条件下,使用电化学综合测试工作站施加1.5 V的偏压,实验开始前在无光暗室的环境下将样品放置在溶液中暗态吸附30 min,实验开始后,每隔30 min同时使用紫外可见分光光度计监测反应池中定量的电解质的降解情况,对不同的待测薄膜样品进行光电催化测试。

3) 交流阻抗测试

配置0.01 mol/L的硫酸钠电解液,使用电化学综合测试工作站施加0.01 V的偏压,交变电压振幅为5 MV,在扫描频率为1~10 MHz的条件下,测试不同待测薄膜样品的交流阻抗。

2 结果与讨论

2.1 WO_3/Pt 复合薄膜的 X 射线衍射测试

图 1 为 WO_3 薄膜样品和 WO_3/Pt -80s 复合薄膜样品的 XRD 图谱,可以看出 WO_3 纳米棒的衍射峰 2θ 在 24.3° 、 26.6° 、 33.7° 、 37.7° 、 51.5° 、 65.5° 处,为立方相晶体结构的 WO_3 (JCPDS 卡号 41-0905)。但图中仅有 FTO 基底和 WO_3 的衍射峰,并未显示出 Pt 纳米粒子的峰值,这可能是由于电沉积的 Pt 纳米粒子的含量较少,而较低含量的 Pt 纳米粒子并不能达到 X 射线衍射仪的检测下限范围。

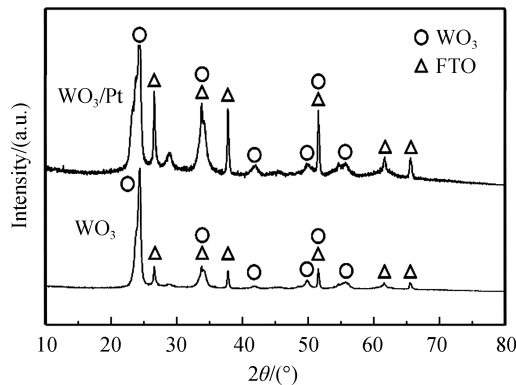
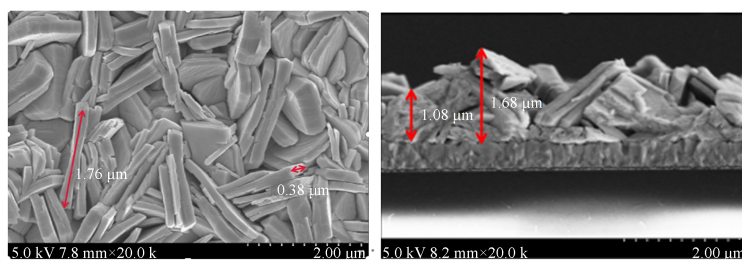


图 1 WO_3 薄膜和 WO_3/Pt 复合薄膜的 XRD 测试图

Fig.1 XRD patterns of the WO_3 film and WO_3/Pt composite thin film

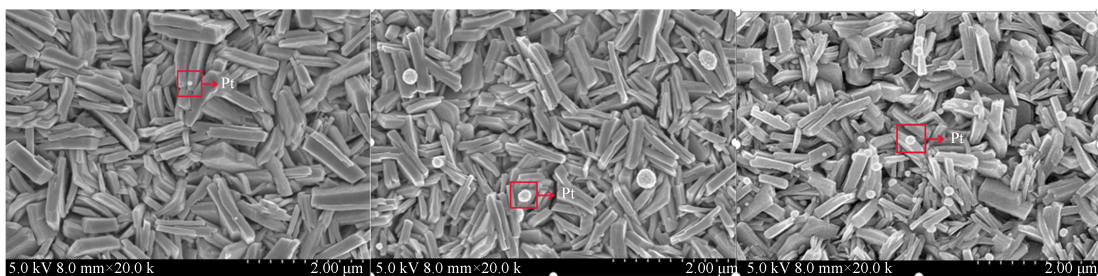
2.2 WO_3/Pt 复合薄膜的表面形貌测试和能谱分析

图 2(a)、(b)为 WO_3 薄膜的表面和截面的 SEM 图像,从图中可以看出 WO_3 纳米棒长度约为 $1.76\ \mu\text{m}$,直径约为 $0.38\ \mu\text{m}$,膜厚度起伏约为 $1.08\ \mu\text{m}\sim 1.68\ \mu\text{m}$ 。图 2(c)、(e)为 WO_3 薄膜电沉积不同时长 (40 s、80 s、120 s) Pt 纳米粒子的 SEM 图像。由于复合薄膜样品均以 WO_3 纳米棒薄膜为基底,因此复合薄膜样品的 WO_3 纳米棒直径和长度基本相同。从图 2(c)、(e)中能清晰地看到 Pt 纳米粒子附着在 WO_3 纳米棒表面,且纳米粒子的量随着电沉积时间的增加而逐渐增多,这表明成功制备了 WO_3/Pt 复合薄膜样品。图 2(c)中可以观察到电沉积时间为 40 s 的复合薄膜样品表面的纳米粒子较少且较小,在 WO_3 纳米棒表面分布并不均匀;图 2(d)中电沉积时长为 80 s 的样品表面的纳米粒子相比较于电沉积时长为 40 s 的样品, Pt 纳米粒子的大小较大,且较为匀称的附着在 WO_3 薄膜表面;而图 2(e)中电沉积时间为 120 s 的复合薄膜样品表面的 Pt 纳米粒子分布不均且大小不一。通过对比 WO_3 薄膜的 SEM 图像(图 2(a))可以发现, Pt 纳米粒子的沉积不影



(a) Top-view of WO_3

(b) SEM images of Section WO_3 films



(c) Top-view of WO_3/Pt -40 s

(d) Top-view of WO_3/Pt -80 s

(e) Top-view of WO_3/Pt -120 s

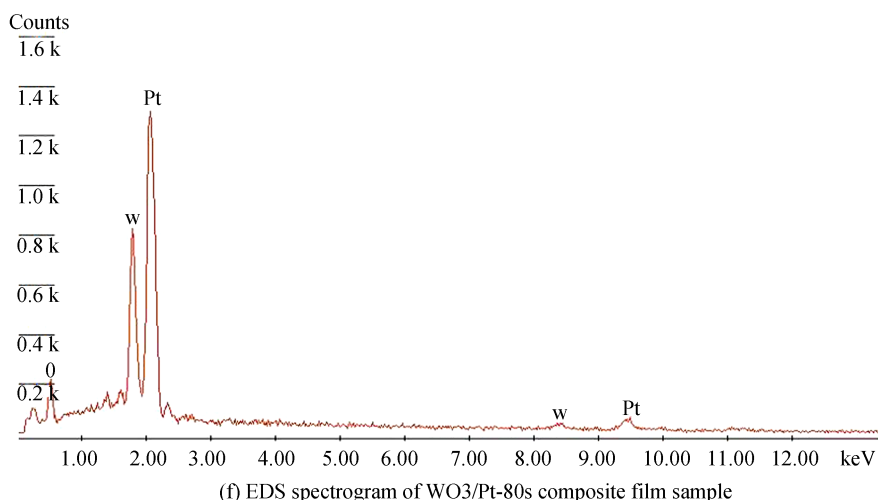


图2 WO₃薄膜、电沉积不同时间的WO₃/Pt复合薄膜的SEM图像以及WO₃/Pt-80 s复合薄膜样品的EDS图谱
Fig.2 SEM image of WO₃ film, WO₃/Pt composite film electrodeposited for different time and EDS spectrogram of WO₃/Pt-80 s composite filmsample

响WO₃薄膜的表面形貌。在SEM图谱中,观察到WO₃纳米棒上附着着Pt纳米粒子。因此,针对图2(d)中的WO₃纳米棒上的附着的粒子进行了能谱(Energy Dispersive Spectrometer,EDS)分析,如图2(f)所示。从图中可以看出,WO₃纳米棒上的纳米粒子的元素成分为Pt,且有且仅有Pt元素的存在,这表明我们成功地制备了WO₃/Pt复合薄膜。

2.3 WO₃/Pt复合薄膜的吸收光谱测试

对于光电催化性能的研究,光吸收性能研究是非常重要的为了研究WO₃/Pt复合薄膜样品的光吸收性能,选择在300~800 nm波长范围内对WO₃薄膜和WO₃/Pt-80 s复合薄膜进行漫反射性能测试。待测样品的光吸收图谱由其漫反射测试数据经式(1)计算所得,其中R为漫反射测试结果。

$$(1 - 0.01 \cdot R)^2 / (0.02 \cdot R) \quad (1)$$

图3为WO₃薄膜和电沉积时间为80 s的WO₃/Pt复合薄膜的漫反射测试图。由图3可知复合WO₃/Pt复合薄膜样品相较于WO₃薄膜样品对可见光的吸收有所提高,并且出现了红移现象,这归因于Pt纳米粒子负载在WO₃薄膜表面,发生了表面等离子体共振效应,由于透过光疏介质的消逝波和等离子波相遇共振,能量从光子转移到表面等离子,反射光减弱,使得光的吸收增强^[31-32]。

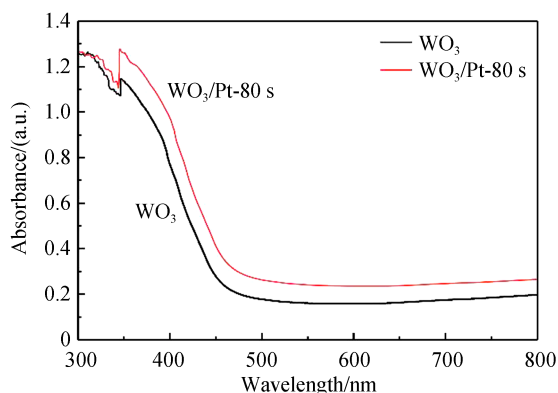


图3 WO₃/Pt-80 s与WO₃纳米棒薄膜样品的吸收光谱
Fig.3 Absorption spectra of WO₃/Pt-80s and WO₃ nano-rods film samples

2.4 WO₃/Pt复合薄膜的光电化学性能研究

2.4.1 光电流性能研究

图4是以0.01 mol/L的硫酸钠溶液作为电解液,WO₃薄膜样品和不同电沉积时间的WO₃/Pt复合薄膜

样品的光电流曲线图。

从图4可以看出四种样品在黑暗状态条件下的暗态电流相较于光照环境下可以忽略不计;在模拟太阳光照射的情况下,所有样品的光电流密度随着偏压的增大而逐渐变大。在1.5V偏压下,电沉积时间80s的 WO_3/Pt 复合薄膜具有最优异的光电流特性,其光电流密度为 3.35 mA/cm^2 ; WO_3 薄膜的光电流密度最低,为 1.32 mA/cm^2 ;电沉积时间40s和120s的复合薄膜的光电流密度是 2.22 mA/cm^2 和 1.57 mA/cm^2 ,均低于80s的 WO_3/Pt 复合薄膜样品。

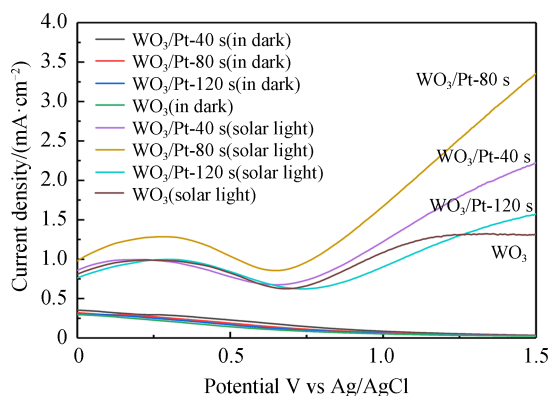


图4 WO_3 纳米棒薄膜样品上沉积不同时长Pt纳米粒子的光电流曲线

Fig.4 Photocurrent curve of WO_3/Pt composite films with Pt nanoparticles deposited at different times

2.4.2 光电催化性能研究

由于光电流密度在外加偏置电压1.5V时,四种不同样品的光电流特性差异最为显著,所以我们选择1.5V作为样品进行光电催化测试的偏置电压。以含有亚甲基蓝的硫酸钠混合溶液作为电解质,每隔30min对 WO_3 纳米棒薄膜样品与不同电沉积时间的 WO_3/Pt 复合薄膜样品对亚甲基蓝溶液降解后的浓度进行测试。图5为四种样品的光电催化曲线图。由图5可以看出三种复合薄膜样品在模拟太阳光的照射下,沉积时间为80s的 WO_3/Pt 复合薄膜样品具有最高的光电催化降解效率,达到了63.6%; WO_3 纳米棒薄膜的光电催化降解率最低,为52.3%,沉积时间为80s的 WO_3/Pt 复合薄膜相较于 WO_3 纳米棒薄膜降解效率提高了约11.3%;沉积时间为40s和120s的复合薄膜样品的光电催化降解率则分别为52.6%和57.6%,均低于沉积时间为80s的 WO_3/Pt 复合薄膜样品,这与光电流测试结果相吻合。

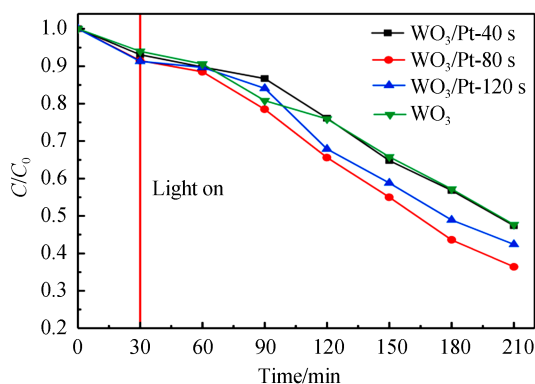


图5 WO_3 纳米棒薄膜样品上沉积不同时长Pt纳米粒子的光电催化曲线

Fig.5 Photoelectrocatalytic curves of WO_3/Pt composite films with Pt nanoparticles deposited at different times

为了证明光电催化(Photoelectrocatalysis, PEC)的优势,将沉积时间为80s的 WO_3/Pt 复合薄膜进行不同实验条件下的催化测试。仅在模拟太阳光照射的条件下进行光催化(Photocatalysis, PC)测试,在无光环境且施加1.5V(相较于Ag/AgCl)偏置电位下进行电催化(Electrocatalysis, EC)测试,在模拟太阳光照射下且施加1.5V(相较于Ag/AgCl)偏置电位的条件下进行光电催化(PEC)测试。从图6中可以看出 WO_3/Pt

复合薄膜的光电催化性能比光催化性能更好,光催化性能比电催化性能更好。在光催化过程中,模拟太阳光照射 WO₃/Pt 复合薄膜后产生可电子-空穴对,电子从 WO₃ 转移到 Pt 纳米粒子,WO₃ 表面产生了更多的空穴并产生氧化还原反应^[33]。然而,一些电子和空穴也存在复合效应,使光催化效率下降。在电催化过程中,WO₃/Pt 复合薄膜通过 1.5 V 偏压产生电子-空穴对。然而,电子-空穴对的产生速度仍旧较慢,不利于 WO₃/Pt 复合薄膜的电催化活性。在光电催化过程中,模拟太阳光照射 WO₃/Pt 复合薄膜产生电子-空穴对,同时 1.5 V 偏压进一步产生电子-空穴对。因此,经过光电催化过程形成了更多的电子-空穴对。综上所述,模拟太阳光照射和偏压的结合效应,导致了 WO₃/Pt 复合薄膜的光电催化性能优于光催化性能和电催化性能。

为了证明 WO₃/Pt 复合薄膜的光电催化稳定性,将沉积时间为 80 s 的 WO₃/Pt 复合薄膜样品进行了三次光电催化(PEC)测试,测试结果如图 7 所示,由图可知三次测试曲线均没有太大的波动,表明 WO₃/Pt 复合薄膜的循环应用稳定性很好。

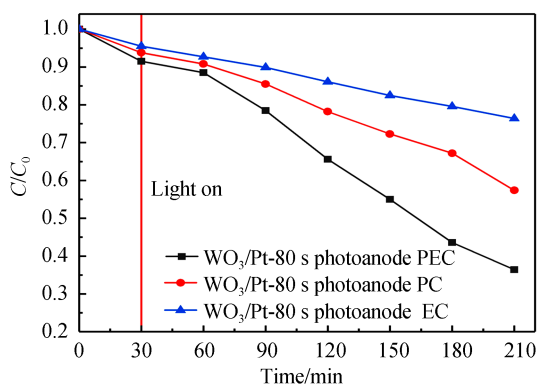


图6 WO₃/Pt-80 s 的光电催化(PEC)、光电催化(PC)、电催化(EC)测试曲线

Fig.6 Photoelectrocatalysis (PEC), photocatalytic (PC), electrocatalytic (EC) test curves of WO₃/Pt-80 s

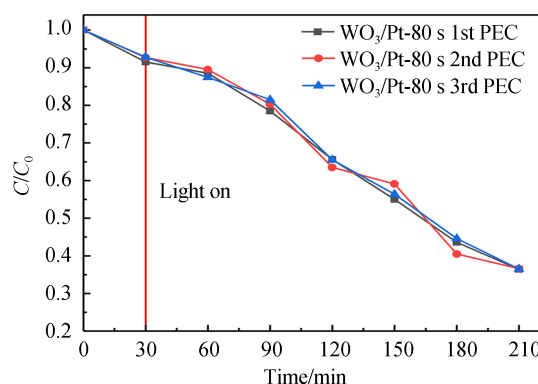


图7 WO₃/Pt-80 s 的三次光电催化稳定性测试曲线

Fig.7 Three-time photoelectrocatalytic stability test curve of WO₃/Pt-80 s

2.4.3 交流阻抗性能研究

交流阻抗分析是研究电荷转移过程的有效方法,为了更深入分析 WO₃/Pt 复合薄膜样品的光电化学性能,我们对其电化学交流阻抗(EIS)进行了研究分析,Nyquist 图中的圆弧半径大小可以反映出被测试样品的电极内部的电子转移效率^[34-36]。圆弧的半径越小,样品内光生载流子的产生速率越快,样品内部的阻抗越小,电极内部电子的传输效率越高。由图 8 可以看出,沉积时长 80 s 的 WO₃/Pt 复合薄膜样品相较于单一 WO₃ 薄膜样品具有更小的圆弧半径,这表明电子在其内部移动的阻抗更小,电子-空穴对分离效率与电子传输效率更高,因此这可能导致了复合 Pt 的 WO₃ 样品比单一 WO₃ 薄膜样品的光电流与光电催化性能更高。

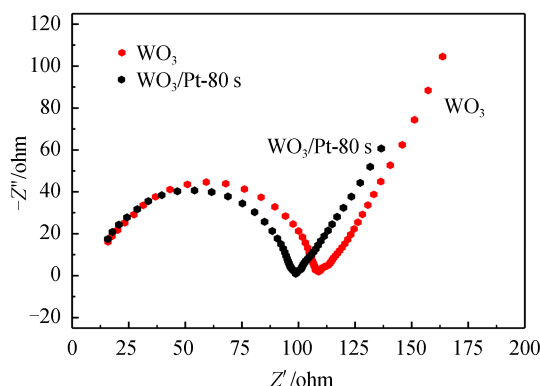


图8 WO₃/Pt-80 s 与 WO₃ 纳米棒薄膜样品的交流阻抗

Fig.8 AC impedance graph of WO₃/Pt-80 s and WO₃ nanorod film samples

结合光电流测试和光电催化测试,可以看出电沉积时间为 80 s 的 WO_3/Pt 复合薄膜的光电流活性和光电催化活性最优。我们认为这是以下原因所造成的:首先,由于沉积的 Pt 纳米粒子与 WO_3 纳米棒薄膜接触处构成肖特基结^[37-39],增强了光生载流子分离效率,正如图 7 交流阻抗测试结果所示。 e^- 从 WO_3 流入 Pt 纳米粒子,继而通过电解液移动到对电极,空穴则移动到 WO_3 薄膜表面,更多的空穴可以结合水分子中的羟基,因此电子和空穴分离效率得到提高(如图 9 所示),从而 WO_3/Pt 复合薄膜和 WO_3 纳米棒薄膜比较具有更优的光电流和光电催化活性。其次, Pt 纳米粒子的表面等离子共振效应(SPR)会增强 WO_3/Pt 复合薄膜对光的吸收,从而提升了对光的利用率^[40-43],正如图 3 光吸收谱测试结果所示的那样, WO_3/Pt 复合薄膜相较于 WO_3 薄膜提高了其光的利用率,从而以提高了光电流和光电催化性能。因此,电沉积时间为 80s 的 WO_3/Pt 复合薄膜的光电流与光电催化性能最好。但是当更多的 Pt 纳米粒子沉积到 WO_3 薄膜样品上,如 WO_3/Pt -120 s 复合薄膜样品, WO_3 纳米棒薄膜表面的活性位点被占据,导致 WO_3/Pt 复合薄膜样品的光电流和光电催化效率降低。

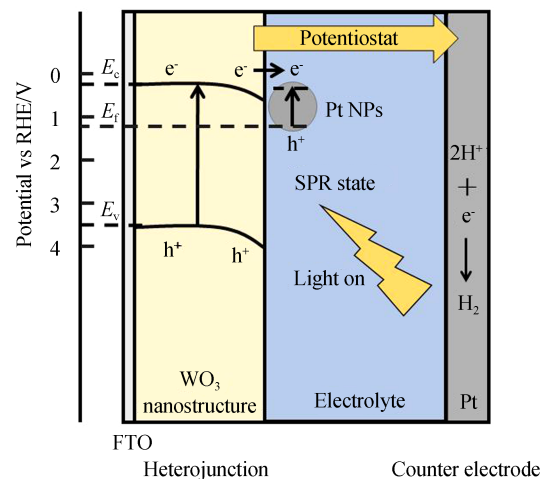


图9 WO_3/Pt 复合薄膜光电催化原理

Fig.9 Schematic illustration of photoelectrocatalysis mechanism of WO_3/Pt composite films

3 结论

本文通过水热结合电沉积法制备了 WO_3/Pt 复合薄膜样品,漫反射图谱显示了 WO_3/Pt 复合薄膜和 WO_3 薄膜比较增强了光吸收强度并且扩展了光吸收范围,交流阻抗谱显示了 Pt 纳米粒子的沉积增强了 WO_3/Pt 复合薄膜的电荷传输效率。由于肖特基结效应和等离子体共振效应,电沉积时长为 80 s 得到的 WO_3/Pt 复合薄膜样品的光电流活性和光电催化活性最好。

参考文献

- [1] YAN Wanhong, ZHOU Yanwen, YU Di, et al. Temperature control system of semiconductor device and application for infrared gas detection[J]. Acta Photonica Sinica, 2019, 48(3): 0312002.
闫万红, 周言文, 余迪, 等. 面向红外气体检测的半导体器件温控系统及应用[J]. 光子学报, 2019, 48(3): 0312002.
- [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: 492-497.
- [4] ZHAO W, MA W H, CHEN C C, et al. Efficient degradation of toxic organic pollutants with $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2-x\text{B}x$ under visible irradiation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126: 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: 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: 159-165.
- [7] ULMANN M S, AUGUSTYNSKI J. Aging effects in n-type semiconducting WO_3 films[J]. Journal of Applied Physics,

- 1983, 54: 6061-6064.
- [8] HODES G, CAHEN D, MANASSEN J. Tungsten trioxide as a photoanode for a photoelectrochemical cell (PEC)[J]. *Nature*, 1976, 260: 312-313.
- [9] MARSEN B, MILLERR E L, PALUSELLI D, et al. Progress in sputtered tungsten trioxide for photoelectrode applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32: 3110-3115.
- [10] MAFFEIS T G G, YUNG D, LLEPENNEC L, et al. STM and XPS characterisation of vacuum annealed nanocrystalline WO₃ films[J]. *Surface Science*, 2007, 601: 4953-4957.
- [11] JIN T, DIAO P, XU D, et al. High-aspect-ratio WO₃ nanoneedles modified with nickel-borate for efficient photoelectrochemical water oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 114: 271-277.
- [12] SOLARSKA R, JURCZAKOWSKI R, AUGUSTYNSKII J. A highly stable, efficient visible-light driven water photoelectrolysis system using a nanocrystalline WO₃ photoanode and a methane sulfonic acid electrolyte[J]. *Nanoscale*, 2012, 4: 1553-1556.
- [13] YANG X G, LIU R, HE Y M, et al. Enabling practical electrocatalyst-assisted photoelectron-chemical water splitting with earth abundant materials[J]. *Nano Research*, 2015, 8: 56-81.
- [14] SEABOLD J A, CHOI K S. Effect of a cobalt-based oxygen evolution catalyst on the stability and the selectivity of photo-oxidation reactions of a WO₃ photoanode[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23: 1105-1112.
- [15] SAYAMA K, HAYASHI H, ARAI T, et al. Highly active WO₃ semiconductor photocatalyst prepared from amorphous peroxy-tungstic acid for the degradation of various organic compounds[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 94: 150-157.
- [16] JIN T, DIAO P, WU Q Y, et al. WO₃ nanoneedles/ α -Fe₂O₃/cobalt phosphate composite photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148: 304-310.
- [17] JANAKY C, RAJESHWAR K, DE T N R, et al. Tungsten-based oxide semiconductors for solar hydrogen generation [J]. *Catalysis Today*, 2013, 199: 53-64.
- [18] QIN D D, TAO C L, FRIESEN S A, et al. Dense layers of vertically oriented WO₃ crystals as anodes for photoelectrochemical water oxidation[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48: 729-731.
- [19] YAO Y, SUN M, ZHANG Z, et al. In situ synthesis of MoO₃/Ag/TiO₂ nanotube arrays for enhancement of visible-light photoelectrochemical performance[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(18): 9348-9358.
- [20] MOMENI M M, GHYEB Y. Fabrication, characterization and photocatalytic properties of Au/TiO₂-WO₃ nanotubular composite synthesized by photo-assisted deposition and electrochemical anodizing methods [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 417: 107-115.
- [21] LI H, BIAN Z F, ZHU J, et al. Mesoporous Au/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 129: 4538-4539.
- [22] ABE R, TAKAMI H, NMURAKAMI N, et al. Pristine simple oxides as visible light driven photocatalysts: highly efficient decomposition of organic compounds over platinum-loaded tungsten oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130: 7780-7781.
- [23] YU J, XIONG J, CHENG B, et al. Fabrication and characterization of Ag-TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1976, 60: 211-221.
- [24] FU L, CAI W, WANG A, et al. Photocatalytic hydrogenation of nitrobenzene to aniline over tungsten oxide-silver nanowires[J]. *Materials Letters*, 2015, 142: 201-203.
- [25] PARK K W, SONG Y J, LEE J M, et al. Influence of Pt and Au nanophases on electrochromism of WO₃ in nanostructure thin-film electrodes[J]. *Electrochemistry communications*, 2007, 9(8): 2111-2115.
- [26] XIANG Q, MENG G F, ZHAO H B, et al. Au nanoparticle modified WO₃ nanorods with their enhanced properties for photocatalysis and gas sensing[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(5): 2049-2055.
- [27] KIM M H, CHOI H W, KIM K H. Thickness dependence of WO₃-x thin films for electrochromic device application[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2014, 598(1): 54-61.
- [28] DONG P, YANG B, LIU C, et al. Highly enhanced photocatalytic activity of WO₃ thin films loaded with Pt-Ag bimetallic alloy nanoparticles[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(2): 947-956.
- [29] ESPOSITO D V, CHEN J G, BIRKMIER R W, et al. Hydrogen production from photo-driven electrolysis of biomass-derived oxygenates: A case study on methanol using Pt-modified WO₃ thin film electrodes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(16): 9632-9644.
- [30] CUI X, GUO L, CUI F, et al. Electrocatalytic Activity and CO Tolerance Properties of Mesostructured Pt/WO₃ Composite as an Anode Catalyst for PEMFCs[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(10): 4134-4138.
- [31] SHUANG S, LV R, XIE Z, et al. Surface Plasmon Enhanced Photocatalysis of Au/Pt-decorated TiO₂ Nanopillar Arrays [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 26670.
- [32] KANG T D, YOON J G. Optical characterization of surface plasmon resonance of Pt nanoparticles in TiO₂-SiO₂

- nanocomposite films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 122(13):134302.
- [33] SUN S, WANG W, ZENG S, et al. Preparation of ordered mesoporous Ag/WO₃ and its highly efficient degradation of acetaldehyde under visible-light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178: 427-433.
- [34] CHANG B Y, PARK S M. Electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2010, 3: 207-229.
- [35] LASIA A. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications [M]. *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer, Boston, MA, 2002: 143-248.
- [36] ORAZEN M E, TRIBOLLET B. Electrochemical impedance spectroscopy[M]. John Wiley & Sons, 2017.
- [37] HOMOLA J, PILIARIK M. Surface plasmon resonance (SPR) sensors[M]. *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006: 45-67.
- [38] KHARADE R R, MALI S S, PATIL S P, et al. Enhanced electrochromic coloration in Ag nanoparticle decorated WO₃ thin films[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 102:358-368.
- [39] AINHA D, LEE J U. Ideal graphene/silicon Schottky junction diodes[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4660-4664.
- [40] KADAM P M, TARWAL N L, SHINDE P S, et al. Enhanced optical modulation due to SPR in gold nanoparticles embedded WO₃ thin films[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2011, 509(5):1279-1733.
- [41] DOBSON J P. Absorption and Scattering of Light by Small Particles[J]. *Physics Bulletin*, 1984, 35(3):104-104.
- [42] ZENG S, YU X, LAW W C, et al. Size dependence of Au NP-enhanced surface plasmon resonance based on differential phase measurement[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 176: 1128-1133.
- [43] ZENG H, TERAZONO S, TANUMA T. A novel catalyst for ammonia synthesis at ambient temperature and pressure: Visible light responsive photocatalyst using localized surface plasmon resonance[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 59: 40-44.