

# 高氧化效率的纳米 $\text{WO}_3$ 水氧化光阳极的制备及表征

李东<sup>1\*</sup>, 高彩云<sup>2</sup>

(1. 北方民族大学材料科学与工程学院, 宁夏银川 750021;

2. 北方民族大学化学与化学工程学院, 宁夏银川 750021)

**摘要:**以钨粉(W)和双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ )为原料,通过液相合成法制备前驱体粉末后,采用刮刀涂布工艺制备了具有高光电化学(PEC)水氧化效率的 $\text{WO}_3$ 光阳极。并利用X射线衍射、拉曼光谱分析并结合热分析法研究煅烧温度对纳米 $\text{WO}_3$ 的晶型和晶粒直径的影响。结果表明,煅烧温度为 $400^\circ\text{C}$ 时可制备单斜相 $\text{WO}_3$ ,且 $\text{WO}_3$ 的晶粒直径随温度升高而增大。扫描电镜分析结果表明,制备的 $\text{WO}_3$ 颗粒尺寸约为 $20\sim 70\text{ nm}$ 。环伏安测试结果表明, $\text{WO}_3$ -600光阳极的光电流达到 $1.88\text{ mA}/\text{cm}^2$ ,是 $\text{WO}_3$ -400的2.65倍。入射光子-电流转换效率(IPCE)说明 $\text{WO}_3$ 光阳极的起始波长为 $470\text{ nm}$ 。 $\text{Co}^{2+}$ 的添加大幅提升了PEC分解水的催化活性和稳定性。

**关键词:**纳米三氧化钨;水氧化;光阳极;光电化学分解水

中图分类号:TQ031;O643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)03-0147-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.03.032

## Preparation and characterization of nano- $\text{WO}_3$ photoanode for highly efficient oxidation of water

Li Dong<sup>1\*</sup>, GAO Cai-yun<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China;

2. Chemical Science and Engineering College, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

**Abstract:** Tungsten oxide ( $\text{WO}_3$ ) photoanode for highly efficient photoelectrochemical (PEC) oxidation of water is prepared by a facile and simple doctor-blading technique utilizing a precursor that is synthesized from tungsten powder and hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) via liquid phase synthesis method. XRD, Raman and thermal analysis instruments of TG-DTA are used to investigate the effect of calcination temperature on crystal structure and crystallite diameter of the nano- $\text{WO}_3$ . It is found that monoclinic  $\text{WO}_3$  crystals can be obtained from the precursor via calcination above  $400^\circ\text{C}$ , and the crystallite diameter of nano- $\text{WO}_3$  increases with the increasing calcination temperature. SEM images prove that  $\text{WO}_3$  particles have a diameter between  $20\text{ nm}$  and  $70\text{ nm}$ . Cyclic voltammetry results indicate  $\text{WO}_3$ -600 photoanode can generate a photoanodic current density of  $1.88\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  at  $1.0\text{ V}$  versus  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  under visible light irradiation, which is about 2.65 times that of  $\text{WO}_3$ -400. IPCE results show  $\text{WO}_3$ -600 photoanode starts to generate photocurrent on illumination of visible light below  $470\text{ nm}$ . The photoanodic current and photostability of  $\text{WO}_3$  photoanode are improved due to addition of  $\text{Co}^{2+}$  ions in the electrolyte solution during PEC decomposition of water.

**Key words:** nano- $\text{WO}_3$ ; oxidation of water; photoanode; photoelectrochemical decomposition of water

太阳光高光电化学(PEC)分解水制氢技术是解决未来能源短缺和环境污染的重要手段<sup>[1-4]</sup>。n型半导体 $\text{WO}_3$ 的禁带宽度为 $2.6\sim 2.7\text{ eV}$ ,具有较好的抗光腐蚀性,且在酸性条件下具有良好的化学稳定性,所以许多研究都采用 $\text{WO}_3$ 作为水氧化光阳极<sup>[3,5-13]</sup>。目前, $\text{WO}_3$ 光阳极的制备方法有溶胶-凝胶法<sup>[14]</sup>、化学气相沉积法<sup>[15]</sup>、旋转涂覆法<sup>[16]</sup>、电沉积法<sup>[17]</sup>、水热反应法<sup>[18]</sup>、刮刀涂布法<sup>[5-6,10-11]</sup>等。刮刀涂布法具有操作简便、成本低、制作周期短、涂层厚度容易控制等优点得到广泛地应用。笔者通过

液相合成工艺合成前驱体粉末,采用刮刀涂布法制备 $\text{WO}_3$ 光阳极。利用TG-DTA、XRD、Raman、SEM等表征方法对其进行表征,考察煅烧温度对 $\text{WO}_3$ 晶体结构和晶粒尺寸的影响,以及 $\text{WO}_3$ 薄膜厚度和煅烧温度对 $\text{WO}_3$ 的PEC性能的影响。

## 1 仪器与试剂

### 1.1 仪器

利用XRD(Mini Flex II, Rigaku Corporation, Tokyo, Japan)分析 $\text{WO}_3$ 的晶体结构;利用SEM

收稿日期:2019-05-05;修回日期:2020-01-15

基金项目:宁夏自然科学基金(NZ17095);宁夏自然科学基金(2019AAC03112);北方民族大学2019年重点科研项目(2019KJ02);北方民族大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(2018XYZCL01);北方民族大学电化学能源转化技术开发和应用重点实验室课题资助(2018KLEA03)

作者简介:李东(1984-),男,博士,讲师,研究方向为光电催化材料的制备与表征,通讯联系人, lidong191228@163.com。

(JEOL, TSM-6510LV, Japan) 对  $\text{WO}_3$  薄膜形貌进行观察; 利用 TG-DTA (Rigaku TG 8120) 综合分析仪检测样品处于加热的过程中的热稳定性。

## 1.2 试剂

W 粉(质量分数为 99.9%)、 $\text{H}_2\text{O}_2$ (质量分数为 30%)、聚乙二醇 (PEG 20000)、羟丙基纤维素 (Marpoloser 60 Mp-50)、ITO(表面电阻为  $10 \Omega/\text{sq}$ )、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (质量分数为 99%), 阿拉丁生产。

## 2 实验部分

### 2.1 前驱体粉末的制备

称取 0.42 g W 粉, 在搅拌的条件下缓慢滴加 11 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 直到 W 粉全部溶解得到透明溶液后停止搅拌。然后在  $70^\circ\text{C}$  的条件下缓慢干燥后得到白色的前驱体粉末。

### 2.2 $\text{WO}_3$ 薄膜的制备方法

称取 0.4 g 前驱体粉末、0.2 g 聚乙二醇、0.04 g 羟丙基纤维素, 在搅拌的条件下添加 6 mL 去离子水。搅拌 2 h 后, 制备黏稠且均匀的前驱体溶胶。采用刮刀涂布法, 在清洗干净的 ITO 表面刮涂一层前驱体胶体后, 在  $80^\circ\text{C}$  下干燥 10 min 后再刮涂一层, 待全部干燥后, 将样品放入马弗炉内, 设置升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 在  $300\sim 600^\circ\text{C}$  下煅烧 1.5 h, 得到黄绿色的纳米  $\text{WO}_3/\text{ITO}$  薄膜, 分别标记为  $\text{WO}_3-300$ 、 $\text{WO}_3-350$ 、 $\text{WO}_3-400$ 、 $\text{WO}_3-450$ 、 $\text{WO}_3-500$ 、 $\text{WO}_3-550$ 、 $\text{WO}_3-600$ 。

### 2.3 $\text{WO}_3$ 阳极的光电化学性能分析测试

光电化学性能的测量在辰华 660D 电化学工作站中进行, 采用三电极体系, 其中  $\text{WO}_3/\text{ITO}$  为工作电极, 铂丝为对电极, 饱和 AgCl 电极 (Ag/AgCl) 为参比电极。 $\text{WO}_3/\text{ITO}$  工作电极的工作面积为  $1 \text{ cm}^2$ 。0.1 mol/L 的磷酸缓冲液为电解液溶液 (pH=6.0)。测试光源为 500 W 氙灯 (Optical Module X; Ushio Inc., Japan), 用其模拟太阳光, L40 为截止滤光片, 调节光照强度为  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。

## 3 结果和分析

### 3.1 前驱体的热分解过程

前驱体的 TG-DTA 的分析结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 样品在  $92^\circ\text{C}$  显示出 1 个吸热峰, 在  $160^\circ\text{C}$  以下失重约为 4%, 主要是样品内吸附水分的蒸发。在  $160\sim 325^\circ\text{C}$  前驱体出现快速失重, 达到 16%, 主要是前驱体开始热分解生成  $\text{WO}_3$ 。 $368^\circ\text{C}$  出现 1 个较大的放热峰, 此时生成的  $\text{WO}_3$  存在晶型的

转变过程。

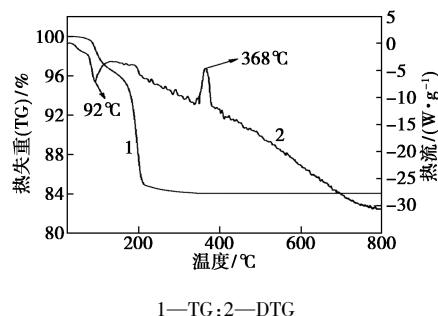


图 1 前驱体的 TG-DTA 曲线

### 3.2 不同煅烧温度下的纳米 $\text{WO}_3$ 的结构分析

利用 XRD 研究了煅烧温度对纳米  $\text{WO}_3$  晶型和晶粒大小的影响, 结果如图 2(a) 所示。由图 2 可以看出,  $\text{WO}_3-300$  和  $\text{WO}_3-350$  为六方结构的  $\text{WO}_3$  与单斜结构的  $\text{WO}_3$  的混合物。生成的六方结构  $\text{WO}_3$  会在  $368^\circ\text{C}$  向单斜结构转变。所以  $400^\circ\text{C}$  煅烧时, 生成了具有单一结构的  $\text{WO}_3-400$ , XRD 图上表现为单斜结构的衍射峰。 $\text{WO}_3-500$  和  $\text{WO}_3-600$  的衍射峰与单斜结构的  $\text{WO}_3$  一致, 并且随着煅烧温度的升高, 生成的  $\text{WO}_3$  的晶粒直径也随着增大, 由  $\text{WO}_3-300$  的 9 nm 增大到  $\text{WO}_3-600$  的 29 nm, 结果如表 1 所示。Raman 光谱用于进一步研究纳米  $\text{WO}_3$  的结构和成键信息。不同煅烧温度下制备的  $\text{WO}_3$  的 Raman 光谱如图 2(b) 所示。由图 2(b) 可以看出,  $\text{WO}_3-300$  和  $\text{WO}_3-350$  样品在  $270.8$ 、 $719.7 \text{ cm}^{-1}$  和  $808.9 \text{ cm}^{-1}$  波数处的峰归因于 O—W—O 键的弯曲

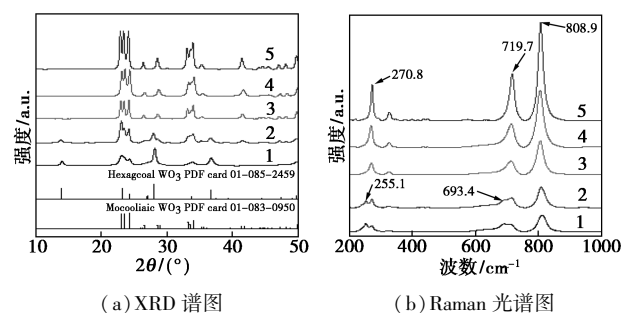


图 2 不同煅烧温度下制备的  $\text{WO}_3$  的 XRD 图谱以及 Raman 光谱图

表 1 煅烧温度对纳米  $\text{WO}_3$  晶粒尺寸的影响

	煅烧温度/ $^\circ\text{C}$						
	300	350	400	450	500	550	600
粒径 <sup>①</sup> /nm	9	11	15	20	23	27	29

注: ①粒径计算是基于 XRD 的测试结果, 利用谢乐公式分别算出 [002]、[020] 和 [200] 晶面的粒径后取平均粒径值。

和伸缩振动,所有这些峰都与单斜晶型 WO<sub>3</sub> 的振动模式相同<sup>[5,10,18-19]</sup>。除此之外,在 255.1 cm<sup>-1</sup> 和 693.4 cm<sup>-1</sup> 处还检测出了归属于六方相 WO<sub>3</sub> 的特征峰,进一步证实了 WO<sub>3</sub>-300 和 WO<sub>3</sub>-350 是六方和单斜的混合结构。400℃ 煅烧后,六方相开始向单斜相转变,因此 WO<sub>3</sub>-400 样品中拥有纯单斜相 WO<sub>3</sub> 的特征峰。此外,样品的结晶强度随着煅烧温度的升高而逐渐增大。因此,Raman 光谱的测试结果与 XRD 结果相吻合。

### 3.3 纳米 WO<sub>3</sub> 表面形貌的分析

不同煅烧温度下制备 WO<sub>3</sub>/ITO 薄膜表面和断面的 FE-SEM 图如图 3 所示。由图 3(a) 可以看出,采用刮刀涂布法制备的纳米 WO<sub>3</sub>-600 薄膜具有光滑的表面,且薄膜表面没有明显的裂纹出现。由图 3(b) 可以看出,高倍率观察时,WO<sub>3</sub>-400 的纳米 WO<sub>3</sub> 颗粒尺寸大约为 20~40 nm,WO<sub>3</sub>-600 纳米 WO<sub>3</sub> 颗粒尺寸大约为 50~70 nm,这主要是因为随着煅烧温度升高,纳米 WO<sub>3</sub> 颗粒出现团聚现象。断面结果显示,WO<sub>3</sub>-600 薄膜厚度大约为 10 μm。

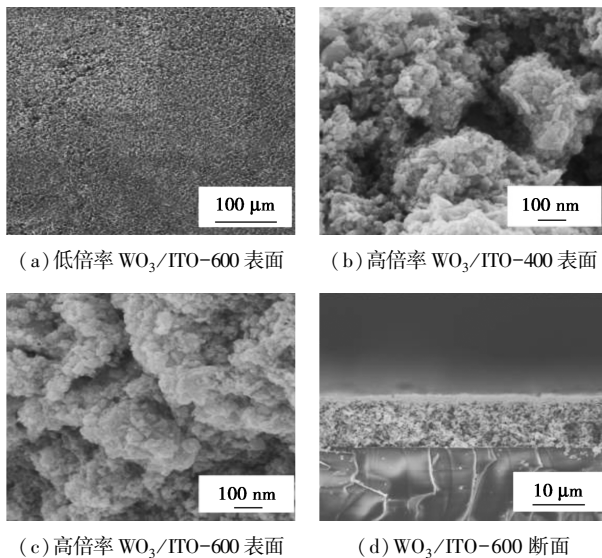
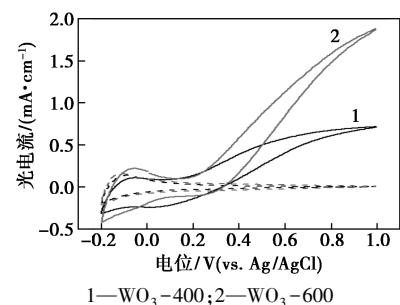


图 3 不同煅烧温度下制备 WO<sub>3</sub>/ITO 薄膜表面和断面的 FE-SEM 图

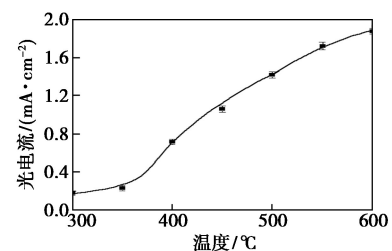
### 3.4 光电化学性能

为了研究 PEC 水氧化性能,分别以 WO<sub>3</sub>-400 和 WO<sub>3</sub>-600 为水氧化光阳极,在 pH=6.0 的磷酸缓冲液中测试得到的 CV 曲线如图 4(a) 所示。由图 4(a) 中可以看出,无光照的情况下,2 种 WO<sub>3</sub>/ITO 薄膜均在 0.1 V (vs. Ag/AgCl, 下同) 以下出现了 1 个由于 H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> 氧还反应所引起的较宽峰,但在 0.2~1.0 V 的范围之内,没有阳极电流的产生。光照以后,在 0.15 V 偏压作用下,产生了基于水氧化

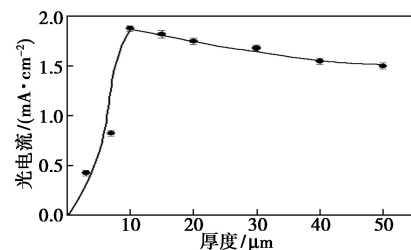
而形成的光生电流。WO<sub>3</sub>-600 光电阳极的光电流密度在 1.0 V 偏压下,光电流达到 1.88 mA/cm<sup>2</sup>,是 WO<sub>3</sub>-400 光电阳极光电流密度的 2.65 倍 (0.71 mA/cm<sup>2</sup>)。煅烧温度与光电流的关系曲线如图 4(b) 所示。由图 4(b) 可以看出,WO<sub>3</sub>/ITO 光电阳极的光电流密度随着煅烧温度的升高而增大。这主要是因为 WO<sub>3</sub> 的结晶度随着煅烧温度的升高而升高。WO<sub>3</sub>-300 和 WO<sub>3</sub>-350 均为六方和单斜的混合结构且二者结晶度较低 (如表 1 所示),因此,WO<sub>3</sub>-300 和 WO<sub>3</sub>-350 只表现出了较弱的光电化学性能。400℃ 时,制备了具有单斜结构的 WO<sub>3</sub>,与 WO<sub>3</sub>-300 和 WO<sub>3</sub>-350 相比,WO<sub>3</sub>-400 的光电化学性能得到了显著地提高。说明与六方结构 WO<sub>3</sub> 相比,具有单斜结构的 WO<sub>3</sub> 有着更优异的光电化学性能。随着煅烧温度的升高,WO<sub>3</sub> 晶粒尺寸逐渐地增大,进而使 WO<sub>3</sub>/ITO 的光电化学性能提高。CV 数据与 XRD 数据的一致性也充分证明了结晶度是影响 WO<sub>3</sub>/ITO 光电阳极光电化学性能的重要因素。WO<sub>3</sub>/ITO 薄膜厚度与光电流的关系曲线如图 4(c)



(a) WO<sub>3</sub>-400 和 WO<sub>3</sub>-600 薄膜的 CV 曲线



(b) 煅烧温度对 WO<sub>3</sub>/ITO 光电流的影响



(c) WO<sub>3</sub>/ITO 薄膜厚度与光电流的关系

图 4 WO<sub>3</sub>/ITO 的光电化学性能

所示。由图 4(c)可以看出,薄膜厚度在 10 μm 以下时,光电流密度随着 WO<sub>3</sub>/ITO 薄膜厚度的增加也逐渐增大;当薄膜厚度在 10 μm 时,得到了最大的光电流密度;但是当薄膜厚度在 10 μm 以上时,光电流密度随着薄膜厚度的增大而呈降低趋势。这主要是因为当薄膜厚度在 10 μm 以下时,WO<sub>3</sub>/ITO 薄膜内部 WO<sub>3</sub> 的含量较低,随着薄膜厚度增加,WO<sub>3</sub> 含量也在增大,因此光电流随着薄膜厚度增大而增大。但是,当 WO<sub>3</sub> 薄膜过厚时,就会阻碍电子在 WO<sub>3</sub>/ITO 层间的传导,因此表现出光电流密度下降的趋势。

在恒定电位 0.5 V vs. Ag/AgCl 下,测量了不同 WO<sub>3</sub>/ITO 光阳极的入射光子-电流转换效率(IPCE),研究 PEC 活性与光吸收之间的关系,如图 5 所示。由图 5 可以看出,不同煅烧温度下制备的 WO<sub>3</sub>/ITO 光阳极具有相同的起始波长(470 nm),与 UV-Vis 吸收光谱相符。充分说明 WO<sub>3</sub>/ITO 光阳极光电流的产生主要是因为 WO<sub>3</sub> 带隙的光激发。光激发致使电子-空穴的产生,前者在 WO<sub>3</sub>/ITO 表面参与水氧化反应,后者在对电极表面发生氢质子的还原反应。此外,在整个波长范围内,随着煅烧温度的升高,WO<sub>3</sub>/ITO 光阳极的 IPCE 值也随着增大。

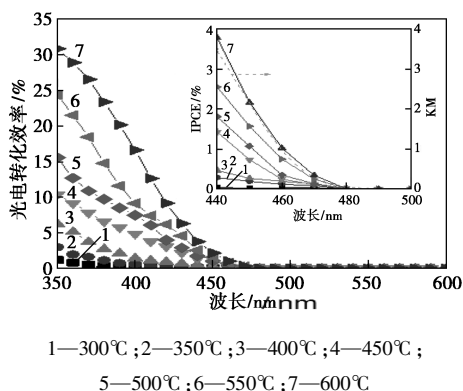
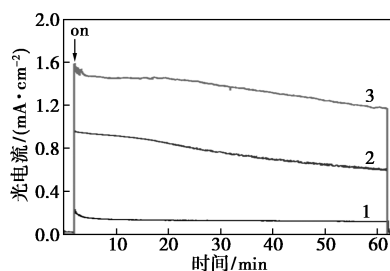


图 5 不同煅烧温度下制备的 WO<sub>3</sub>/ITO 光阳极的 IPCE 图谱

在恒定电位 0.5 V vs. Ag/AgCl 下,对不同的 WO<sub>3</sub>/ITO 光阳极进行 1 h 的可见光(λ > 400 nm) PEC 水分解的时间-电流曲线图 6 所示。由图 6 可以看出,在暗反应的 2 min 内,WO<sub>3</sub>-400 和 WO<sub>3</sub>-600 没有电流的产生。当可见光照射后,会在 WO<sub>3</sub>/ITO 光阳极表面产生大量的空穴,因此不论是 WO<sub>3</sub>/ITO-400(0.27 mA/cm<sup>2</sup>)还是 WO<sub>3</sub>-600(0.95 mA/cm<sup>2</sup>)都产生了 1 个很大的瞬时电流,之后由于电解过程中在 WO<sub>3</sub>/ITO 表面产生了过氧化物,引起了电流值

的逐渐下降<sup>[20]</sup>。1 h 电解后分别下降约为 59% (0.11 mA/cm<sup>2</sup>) 和 38% (0.60 mA/cm<sup>2</sup>)。1 h 的电解过程中,WO<sub>3</sub>/ITO-600 产生 2.76 C 的电荷量以及 6.7 μmol 的氧气,分别为 WO<sub>3</sub>-400 的 5.9 倍 (0.47 C) 和 10.2 倍 (0.66 μmol),具体如表 2 所示。主要是因为与 WO<sub>3</sub>-400 相比,WO<sub>3</sub>-600 有着更高的结晶度。为了提高光电催化活性,在电解液添加 0.1 mmol/L 的 Co<sup>2+</sup>,结果如图 6 中曲线 3 所示。添加了 0.1 mmol/L Co<sup>2+</sup>后,WO<sub>3</sub>-600 产生的电荷量为 4.89 C,氧气发生量为 12.1 μmol,较无 Co<sup>2+</sup>时均提高了 1.8 倍。充分说明 Co<sup>2+</sup>的添加在水电解的过程中可以有效地阻止电子和空穴的复合,进而抑制了过氧化物在 WO<sub>3</sub> 表面的生成,从而加速了 PEC 水氧化反应的进行。



1—WO<sub>3</sub>-400;2—WO<sub>3</sub>-600;3—WO<sub>3</sub>-600-Co<sup>2+</sup>

图 6 不同的 WO<sub>3</sub>/ITO 光阳极 PEC 水分解的时间-电流曲线

表 2 不同 WO<sub>3</sub>/ITO 光阳极在 0.1 mol/L 磷酸缓冲液 (pH=6.0) 中的 PEC 水分解结果

样品	电荷/ C	n <sub>O<sub>2</sub></sub> / μmol	F.E. <sub>O<sub>2</sub></sub> ①/ %	n <sub>H<sub>2</sub></sub> / μmol	F.E. <sub>H<sub>2</sub></sub> ②/ %
WO <sub>3</sub> /ITO-400	0.47	0.66	55	1.99	82
WO <sub>3</sub> /ITO-600	2.76	6.70	93	14.30	99
WO <sub>3</sub> /ITO-600 <sup>③</sup>	4.89	12.10	95	25.30	99

注:①产氧的法拉第效率;②产氢的法拉第效率;③磷酸缓冲液中加入 0.1 mmol/L Co<sup>2+</sup>离子后的测试结果。

#### 4 结论

(1)由 XRD 和 Raman 分析可知,400°C 以下时,制备的 WO<sub>3</sub> 为六方结构和单斜结构的混合结构。六方结构在 400°C 时开始向单斜结构转变。WO<sub>3</sub> 粒径随煅烧温度升高而增大,不同温度下的 WO<sub>3</sub> 粒径均为 9~29 nm。

(2)FE-SEM 分析结果表明,采用经济成本低且易操作的刮刀涂布工艺制备了具有表面均一、厚度为 10 μm 的纳米 WO<sub>3</sub>/ITO 水氧化光阳极。

(3) 光电化学测试结果表明, WO<sub>3</sub>/ITO 光阳极的光电流值随着煅烧温度的升高而增大。IPCE 的测试结果与 UV-Vis 光谱一致, 且在波长范围内, 随着煅烧温度的升高, WO<sub>3</sub>/ITO 光阳极的 IPCE 值也随着增大。此外, PEC 水分解过程中, Co<sup>2+</sup> 的添加加速了电子的传导速度, 使得 WO<sub>3</sub>/ITO 光阳极的光电活性得到了显著地增强。

### 参考文献

- [1] Roger I, Shipman M A, Symes M D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting [J]. *Nat Rev Chem*, 2017, 1(1): 1-13.
- [2] Kamat P V, Tvrđy K, Baker D R, *et al.* Beyond photovoltaics; Semiconductor nanoarchitectures for liquid-junction solar cells [J]. *Chem. Rev.*, 2010, 110(11): 6664-6688.
- [3] 宋凯. 一维 WO<sub>3</sub> 光阳极制备与结构调控及其光电催化性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- [4] Wang Y, Li F, Zhou X, *et al.* Highly efficient photoelectrochemical water splitting with an immobilized molecular Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cubane catalyst [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(24): 6911-6915.
- [5] Li D, Chandra D, Takeuchi R, *et al.* Dual-functional surfactant-templated strategy for synthesis of an in-situ N<sub>2</sub>-intercalated mesoporous WO<sub>3</sub> photoanode for efficient visible-light-driven water oxidation [J]. *Chem Eur J*, 2017, 23(27): 6596-6604.
- [6] 肖永昊. 三氧化钨基纳米结构光阳极的制备及其光电化学性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [7] Sohani T, Tayyebi A, Hong H, *et al.* A Novel growth control of nanoplates WO<sub>3</sub> photoanodes with dual oxygen and tungsten vacancies for efficient photoelectrochemical water splitting performance [J]. *Sol Energy Mat Sol C*, 2019, 191: 39-49.
- [8] Ma Z Z, Song K, Wang L, *et al.* WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> Type-II heterojunction arrays decorated with oxygen-deficient ZnO passivation layer: A highly efficient and stable photoanode [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(1): 889-897.
- [9] Gu Y J, Zheng W Q, Bu Y Y. Facile preparation of nanoflower structured WO<sub>3</sub> thin film on etched titanium substrate with high photoelectrochemical performance [J]. *J Electroanal Chem*, 2019, 833(15): 54-62.
- [10] Li D, Takeuchi R, Chandra D, *et al.* Visible light-driven water oxidation on an in situ N<sub>2</sub>-intercalated WO<sub>3</sub> nanorod photoanode synthesized by a dual-functional structure-directing agent [J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(7): 1151-1156.
- [11] 王杰. 三氧化钨光阳极制备优化及光电化学性质研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2018.
- [12] Cen J J, Wu Q Y, Yan D H, *et al.* Orlov A. New aspects of improving the performance of WO<sub>3</sub> thin films for photoelectrochemical water splitting by tuning the ultrathin depletion region [J]. *RSC Adv*, 2019, 5(2): 899-905.
- [13] Santato C, Odziemkowski M, Ulmann M, *et al.* Crystallographically oriented mesoporous WO<sub>3</sub> films; Synthesis, characterization, and applications [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(43): 10639-10649.
- [14] Yous B, Robin S, Donnadiou A, *et al.* Chemical vapor deposition of tungsten oxides: A comparative study by X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction and reflection high energy electron diffraction [J]. *Mater Res Bull*, 1984, 19(10): 1349-1354.
- [15] Yamanaka K, Oakamoto H, Kudo T. Peroxytungstic acid coated films for electrochromic display devices [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1986, 25(1): 1420-1426.
- [16] Liu L, Layani M, Yellinek S, *et al.* "Nano to nano" electrodeposition of WO<sub>3</sub> crystalline nanoparticles for electrochromic coatings [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(38): 16224-16229.
- [17] 陈全鹏, 李雪瑾, 黄可, 等. 钨基三氧化钨光阳极的制备及表征 [J]. 中国科技论文, 2012, 7(12): 921-923.
- [18] Li D, Chandra D, Saito K, *et al.* Unique and facile solvothermal synthesis of mesoporous WO<sub>3</sub> using a solid precursor and a surfactant template as a photoanode for visible-light-driven water oxidation [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2014, 9(11): 542-549.
- [19] Chandra D, Saito K, Yagi M. Crystallization of tungsten trioxide having small mesopores: Highly efficient photoanode for visible-light-driven water oxidation [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(48): 12606-12609.
- [20] Santato C, Ulmann M, Augustynski J. Photoelectrochemical properties of nanostructured tungsten trioxide films [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(5): 936-940. ■
- [1] Roger I, Shipman M A, Symes M D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting [J]. *Nat Rev Chem*, 2017, 1(1): 1-13.
- [2] Kamat P V, Tvrđy K, Baker D R, *et al.* Beyond photovoltaics; Semiconductor nanoarchitectures for liquid-junction solar cells [J]. *Chem. Rev.*, 2010, 110(11): 6664-6688.
- [3] 宋凯. 一维 WO<sub>3</sub> 光阳极制备与结构调控及其光电催化性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- [4] Wang Y, Li F, Zhou X, *et al.* Highly efficient photoelectrochemical water splitting with an immobilized molecular Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cubane catalyst [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(24): 6911-6915.
- [5] Li D, Chandra D, Takeuchi R, *et al.* Dual-functional surfactant-templated strategy for synthesis of an in-situ N<sub>2</sub>-intercalated mesoporous WO<sub>3</sub> photoanode for efficient visible-light-driven water oxidation [J]. *Chem Eur J*, 2017, 23(27): 6596-6604.
- [6] 肖永昊. 三氧化钨基纳米结构光阳极的制备及其光电化学性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [7] Sohani T, Tayyebi A, Hong H, *et al.* A Novel growth control of nanoplates WO<sub>3</sub> photoanodes with dual oxygen and tungsten vacancies for efficient photoelectrochemical water splitting performance [J]. *Sol Energy Mat Sol C*, 2019, 191: 39-49.
- [8] Ma Z Z, Song K, Wang L, *et al.* WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> Type-II heterojunction arrays decorated with oxygen-deficient ZnO passivation layer: A highly efficient and stable photoanode [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(1): 889-897.
- [9] Gu Y J, Zheng W Q, Bu Y Y. Facile preparation of nanoflower structured WO<sub>3</sub> thin film on etched titanium substrate with high photoelectrochemical performance [J]. *J Electroanal Chem*, 2019, 833(15): 54-62.
- [10] Li D, Takeuchi R, Chandra D, *et al.* Visible light-driven water oxidation on an in situ N<sub>2</sub>-intercalated WO<sub>3</sub> nanorod photoanode synthesized by a dual-functional structure-directing agent [J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(7): 1151-1156.
- [11] 王杰. 三氧化钨光阳极制备优化及光电化学性质研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2018.
- [12] Cen J J, Wu Q Y, Yan D H, *et al.* Orlov A. New aspects of improving the performance of WO<sub>3</sub> thin films for photoelectrochemical water splitting by tuning the ultrathin depletion region [J]. *RSC Adv*, 2019, 5(2): 899-905.
- [13] Santato C, Odziemkowski M, Ulmann M, *et al.* Crystallographically oriented mesoporous WO<sub>3</sub> films; Synthesis, characterization, and applications [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(43): 10639-10649.
- [14] Yous B, Robin S, Donnadiou A, *et al.* Chemical vapor deposition of tungsten oxides: A comparative study by X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction and reflection high energy electron diffraction [J]. *Mater Res Bull*, 1984, 19(10): 1349-1354.
- [15] Yamanaka K, Oakamoto H, Kudo T. Peroxytungstic acid coated films for electrochromic display devices [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1986, 25(1): 1420-1426.
- [16] Liu L, Layani M, Yellinek S, *et al.* "Nano to nano" electrodeposition of WO<sub>3</sub> crystalline nanoparticles for electrochromic coatings [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(38): 16224-16229.
- [17] 陈全鹏, 李雪瑾, 黄可, 等. 钨基三氧化钨光阳极的制备及表征 [J]. 中国科技论文, 2012, 7(12): 921-923.
- [18] Li D, Chandra D, Saito K, *et al.* Unique and facile solvothermal synthesis of mesoporous WO<sub>3</sub> using a solid precursor and a surfactant template as a photoanode for visible-light-driven water oxidation [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2014, 9(11): 542-549.
- [19] Chandra D, Saito K, Yagi M. Crystallization of tungsten trioxide having small mesopores: Highly efficient photoanode for visible-light-driven water oxidation [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(48): 12606-12609.
- [20] Santato C, Ulmann M, Augustynski J. Photoelectrochemical properties of nanostructured tungsten trioxide films [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(5): 936-940. ■
- (上接第 146 页)
- [5] Mei, Luo, Yan Bing. A simple synthesis of salicylamide and 2,5-diphenylpyrazine [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, 6(41): 3491-3496.
- [6] 邓士才, 吾国强. 3,5-二甲基-4-羟基苯甲腈的合成研究 [J]. *现代化工*, 2010, 3(30): 44-47.
- [7] 陈英英. 羧酸和酰胺转化合成腈的研究进展 [J]. *化工生产与技术*, 2014, (5): 20-26.
- [8] 杨凤丽, 全雪, 秦丽珍, 等. 钨类固体酸催化糖转化 5-羟甲基糠醛研究进展 [J]. *现代化工*, 2018, 38(9): 28-32.
- [9] Jih Ru Hwu. Sodium bis(trimethylsilyl) amide in the "One-Flask" transformation of aromatic esters to nitriles [J]. *Synthesis*, 1998, (3): 329-332.
- [10] 闫海生. 一种催化剂及其制备和应用: 中国, 104549378A [P]. 2015-04-29.
- [11] 于波. 介孔磷酸钨固体酸催化剂的制备及其催化性能 [J]. *化工进展*, 2018, 37(6): 2236-2241.
- [12] 崔韶丽. 磷酸铝系晶型转变与控制的研究进展 [J]. *人工晶体学报*, 2013, 42(1): 93-96.
- [13] 王爽. 渣油加氢催化剂酸性、孔结构及分散度对催化活性的影响 [J]. *化工进展*, 2015, 34(9): 3317-3322.
- [14] 陈浩凤. 介孔磷酸铝催化葡萄糖制备 5-羟甲基糠醛 [J]. *当代化工*, 2015, 44(7): 1480-1483.
- [15] Hammersbach. Method for producing amino- or hydroxybenzotrioles; US, 7629486B2 [P]. 2009-12-08.
- [16] 杜泽基, 常春, 李洪亮, 等. 生物质基糖基糖苷表面活性剂制备与应用 [J]. *化工进展*, 2019, 39(4): 45-48.
- [17] 闫祥云. 焙烧温度对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微观结构和表面酸性的影响 [J]. *石油炼制与化工*, 2011, 42(11): 41-45.
- [18] 徐泽杨, 毕淑娟, 詹海娟, 等. HSO<sub>3</sub>-PAHAC 固体酸催化大豆油酯交换合成生物柴油 [J]. *现代化工*, 2017, 37(11): 93-96, 98. ■