

不同晶相和形貌三氧化钨的可控合成及光电化学性能研究

高彩云^{1,2}, 李 瑞³, 李 东^{3*}

(1. 北方民族大学化学与化学工程学院, 宁夏 银川 750021;

2. 北方民族大学, 国家民委化工技术基础重点实验室, 宁夏 银川 750021;

3. 北方民族大学材料科学与工程学院, 宁夏 银川 750021)

摘要:通过过氧化聚钨酸水热合成方法制备了不同晶体结构和表面形貌的 WO_3 , 研究了 pH 对晶体结构和表面形貌的影响。结果表明, 调节 pH 可以实现对 WO_3 晶型和形貌的可控合成; 晶体结构对 WO_3 的可见光吸收能力有重要的影响; 不同晶相 WO_3 的 PEC 性能差异明显, 与六方 WO_3 (h- WO_3) 和六方-立方 WO_3 (h-c- WO_3) 的 PEC 性能相比, 立方 WO_3 (c- WO_3) 纳米棒的 PEC 性能得到极大地提高, 主要是因为晶体结构改善了 c- WO_3 对长波长可见光的吸收能力; 另外, 在 PEC 水分解过程中, 纳米棒加速了光生电子的转移速度, 从而减小了电子-空穴的复合几率。可见合理调控 pH 是制备具有高 PEC 性能 WO_3 的技术关键。

关键词: 晶相; 形貌; 三氧化钨; 光电化学; 水分解

中图分类号: O614.61+3; TB383; TG146

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)12-0150-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.12.030

Controllable synthesis and photoelectrochemical properties of tungsten trioxide with different crystal phases and morphologies

GAO Cai-yun^{1,2}, LI Rui³, LI Dong^{3*}

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

2. Key Laboratory for Chemical Engineering and Technology of National Ethnic Affairs Commission of China, North Minzu University, Yinchuan 750021, China; 3. College of Materials Science and Engineering,

North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: WO_3 with different crystal structures and morphologies are prepared from peroxypolytungstic acid via hydrothermal synthesis method. The effect of pH value on the crystal structure and morphology of WO_3 are investigated. The results show that the controllable synthesis of crystal and morphology of WO_3 can be achieved by adjusting pH value; the crystal structure has an important influence on the visible light absorption capacity of WO_3 ; different crystal phases of WO_3 lead to obviously different PEC performances. Cubic WO_3 (c- WO_3) nanorods shows a higher PEC performance than hexagonal WO_3 (h- WO_3) and hexagonal-cubic WO_3 (h-c- WO_3), which may be attributed to that, (1) narrower bandgap reduces the absorption threshold of c- WO_3 ; (2) nanorods accelerate the transfer rate of photogenerated electrons, thus reducing the probability of electron-hole recombination. It is concluded that the reasonable regulation of pH value is the key role to prepare WO_3 with high PEC performance.

Key words: crystal phase; morphology; tungsten trioxide; photoelectrochemical; water splitting

高效、稳定和经济光阳极材料的开发是利用太阳能光电化学 (PEC) 分解水制氢走向实用化的技术瓶颈^[1-5]。1972 年, Fujishima 首次以 TiO_2 为光阳极成功地实现了 PEC 分解水制氢^[6]。但由于 TiO_2 较宽的禁带宽度限制了其对可见光的吸收, 导致太阳光的利用率降低, 因此到目前为止已经有不同的光阳极材料被开发并报道^[7-13]。N 型半导体 WO_3 的禁带宽度 (2.5~2.8 eV) 适中、无毒无害、耐光腐蚀且在酸性条件下具有良好的化学稳定性而成为最

有应用潜力的光阳极材料。此外, WO_3 晶格内 WO_6 八面体的扭转角度决定了其是一种多晶型的金属氧化物, 包括正交 (o- WO_3)、单斜 (m- WO_3)、六方 (h- WO_3)、立方 (c- WO_3) 等晶型。研究表明, 不同晶体结构 WO_3 显示了不同的 PEC 催化活性, 但目前对 WO_3 的 PEC 性能研究主要集中在 m- WO_3 和 h- WO_3 , 而对 c- WO_3 的研究较少^[14-18]。另外, 有关多相共存 WO_3 晶体的 PEC 性能的研究还鲜有报道。理论计算结果表明, 晶体结构对 WO_3 的禁带宽度

收稿日期: 2021-01-28; 修回日期: 2021-10-07

基金项目: 北方民族大学 2019 年重点科研项目 (2019KJ02); 宁夏自然科学基金项目 (2019AAC03112)

作者简介: 高彩云 (1985-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为太阳能高效利用, caiyunfei_520@163.com; 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。

(E_g)也有显著地影响,按照从高到低的排序为 $o\text{-WO}_3 > m\text{-WO}_3 > h\text{-WO}_3 > c\text{-WO}_3$ [19-21]。因此,控制产物的晶体结构制备具有不同晶型的 WO_3 对进一步研究 WO_3 的 PEC 性能及应用具有重要意义。

目前,对 WO_3 晶型的调控方法主要有高温煅烧法和水热合成法等 [22-26]。但是利用高温煅烧法制备 WO_3 生成的产物主要为 $m\text{-WO}_3$,其他相生成较少。所以,笔者以 H_2WO_4 为原料,采用过氧化聚钨酸水热合成工艺,通过调控水热反应体系的 pH 制备了具有不同晶体结构和形貌的 WO_3 晶体。并利用 XRD、SEM、BET、DRS 等对其进行表征,考察了不同晶体结构和形貌对 WO_3 光吸收性能和 PEC 性能的影响,以获得结构调控的有效途径。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

采用 XRD (XRD-6000 型, Shimadzu) 分析样品的晶体结构,扫描范围 $10\sim 40^\circ$,扫描步长为 $0.02^\circ/\text{s}$,管电流为 30 mA。利用 BELSORP-mini II (BEL Japan Inc.) 型物理/化学分析仪测定样品的 N_2 吸脱附等温线。测定前,样品先在 150°C 真空条件下脱气预处理 1 h,然后以 N_2 为吸附质,在相对压力 (p/p_0) 为 $0.01\sim 0.99$ 进行 N_2 的吸脱附,并由 BET 法计算出样品的比表面积。利用 SEM (JEOL, TSM-6510LV, Japan) 对样品的形貌进行表征和分析。

1.2 试剂

H_2WO_4 (分析纯, 99%)、 H_2O_2 (分析纯, 30%)、 HCl (分析纯, 36%~38%)、聚乙二醇 (分析纯, PEG 20000)、羟丙基纤维素 (M. W. 100 000)、FTO (表面电阻 $< 7 \Omega/\text{sq}$, 透光率 $> 80\%$), 阿拉丁生产。

2 实验部分

2.1 WO_3 电极的制备

称取 2.0 g H_2WO_4 粉放入烧杯中,在搅拌的条件下添加 30 mL 的 H_2O_2 至 H_2WO_4 溶解得到透明溶液后停止搅拌。在 80°C 的条件下干燥溶液,收取白色的前驱体粉末。称取 1.0 g 白色的前驱体粉末重新溶解在 15 mL 的 70°C 水中,调控溶液的 pH 在 1~5 的范围内。通过旋转蒸发工艺将溶液体积蒸发减小至原来的 1/3 时,转入到 10 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中,将清洗干净的 FTO 玻璃垂直放入反应釜中。将反应釜放入 150°C 的烘箱内,反应 48 h 后,待反应釜自然冷却至室温后,取出 WO_3 电极,放入 80°C 的烘箱中,直至电极表面干燥。

2.2 WO_3 电极的光电化学性能测试

光电化学性能测试在辰华 760D 电化学工作站中进行,采用三电极体系,其中 WO_3/FTO 为工作电极,铂丝为对电极,饱和 AgCl 电极 (Ag/AgCl) 为参比电极。 WO_3/FTO 工作电极的工作面积为 1 cm^2 。0.1 mol/L 的磷酸缓冲液为电解液 ($\text{pH} = 6.0$)。500 W 氙灯 (Optical Module X; Ushio Inc., Japan) 模拟太阳光,采用 L42 截止滤光片调节光照强度为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。调节出光口宽度为 10 mm 进行入射光子-电流转换效率 (IPCE) 测试。

3 结果与讨论

3.1 样品的 XRD 表征及结构分析

调节反应体系的 pH 在 1~5 的范围内,利用 XRD 分析 pH 对 WO_3 晶体结构的影响,结果如图 1 所示。

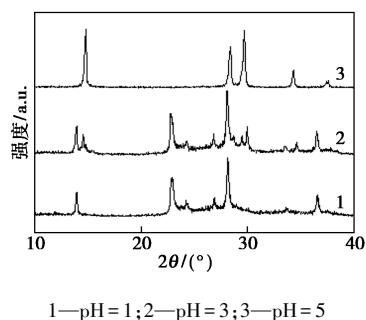


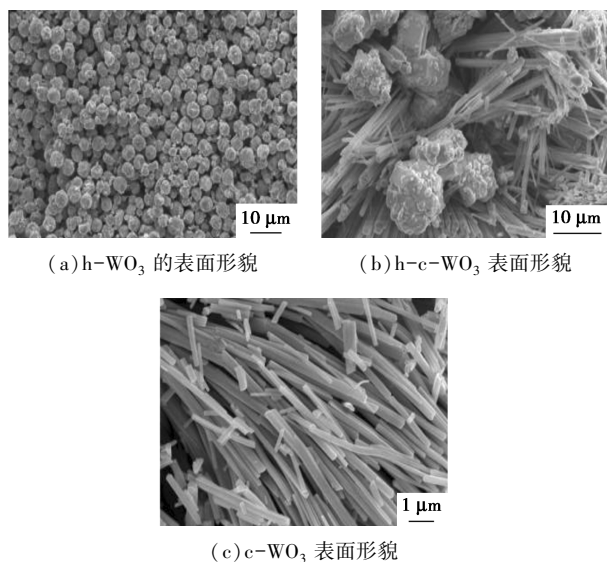
图 1 不同 pH 条件下制备 WO_3 的 XRD 谱图

由图 1 中可以看出,当 pH 为 1 时,制备的 WO_3 样品在 2θ 为 14.0 、 22.7 、 24.3 、 26.8 、 28.2 、 33.6 、 36.5° 处的衍射峰分别对应于 WO_3 的 (100)、(001)、(110)、(101)、(200)、(111) 和 (201) 晶面的衍射,这些衍射峰的峰位和相对衍射强度与 $h\text{-WO}_3$ 的标准图谱 (PDF#01-075-2187) 一致;当 $\text{pH} = 3$ 时,除检测出属于 $h\text{-WO}_3$ 的衍射峰外,还在 2θ 为 15.0 、 28.8 、 30.1 、 34.9 、 38.1° 处检测出了 (111)、(311)、(222)、(400) 和 (331) 的晶面衍射,这些衍射峰属于 $c\text{-WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (PDF#00-044-0363) 的晶面衍射,说明 $\text{pH} = 3$ 时是六方晶相向立方晶相 WO_3 转变的初始条件;当 $\text{pH} = 5$ 时,制备的 WO_3 的特征峰与立方晶相的相吻合,未见明显杂质峰,说明 $h\text{-WO}_3$ 已经完全转变为 $c\text{-WO}_3$ 。

3.2 样品的 SEM 表征及形貌分析

利用 SEM 分析了不同晶相 WO_3 的表面形貌,结果如图 2 所示。由图 2(a) 中可以看出, $h\text{-WO}_3$ 的表面形貌是由粒径大小为 $3\sim 5 \mu\text{m}$ 微米块组成。

由图 2(b)、图 2(c) 中可以看出,当 pH=3 时,纳米棒开始形成,h-c-WO₃ 表面为纳米棒和微米块组成的混合形貌,c-WO₃ 的表面形貌为长度约为 4 μm、直径为 200 nm 的纳米棒。SEM 表征结果说明,水热反应的 pH 是影响产物形貌的重要因素。



(a) h-WO₃ 的表面形貌

(b) h-c-WO₃ 表面形貌

(c) c-WO₃ 表面形貌

图 2 不同 pH 条件下制备 WO₃ 的 SEM 照片

3.3 样品的形貌对表面积的影响

形貌通常会对样品的比表面积有显著地影响,利用 N₂ 吸脱附法对不同形貌 WO₃ 样品进行测试,BET 计算结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,具有棒状形貌的 c-WO₃ 的比表面积最大,为 28.4 m²/g,是 h-WO₃(2.7 m²/g) 和 h-c-WO₃(16.3 m²/g) 比表面积的 10.5 倍和 1.74 倍。

表 1 不同晶体结构的 WO₃ 样品的物理化学性质参数

样品	形貌	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	禁带宽度/ eV
h-WO ₃	微米块	2.7	2.81
h-c-WO ₃	微米块+纳米棒	16.3	2.70
c-WO ₃	纳米棒	28.4	2.66

3.4 样品的 DRS 表征及分析

不同 WO₃ 样品的 DRS 测试结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,c-WO₃ 具有最宽的可见光光谱响应范围,最大可见光吸收波长为 467 nm。与 h-WO₃(440 nm)、h-c-WO₃(457 nm) 的可见光吸收边相比较,c-WO₃ 的最大可见光吸收边分别红移了 27、10 nm。通过半导体波长和禁带宽度的计算式分别计算出 h-WO₃、h-c-WO₃ 和 c-WO₃ 的禁带宽度,结果如表 1 所示。c-WO₃ 的禁带宽度(2.66 eV)分

别比 h-WO₃、h-c-WO₃ 的禁带宽度减小了 0.15 eV 和 0.15 eV,证实了 c-WO₃ 具有最窄禁带宽度,实验数据与之前报道的理论结果相吻合^[19-21]。

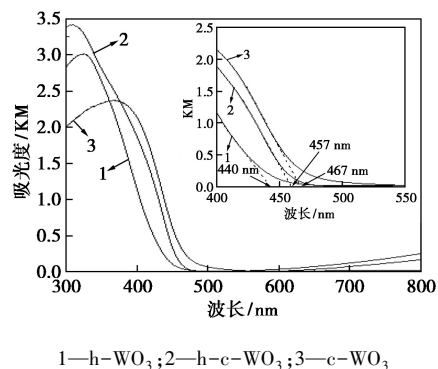


图 3 不同晶相 WO₃ 的 DRS 谱图

3.5 PEC 性能测试

以 h-WO₃、h-c-WO₃ 和 c-WO₃ 为水氧化光阳极,在 pH=6.0 的磷酸缓冲液中测试得到的 LSV 曲线如图 4 所示。实验结果表明,所有样品在 -0.2~1.0 V 的开关周期中光电响应均非常明显,并于 0.2 V vs. Ag/AgCl 附近开始产生光电流响应,且光生电流随着电偏压的增加而增大,说明光生电子空穴能有效地分离并传输至固液接触界面,用于光电化学分解水。在 1.0 V vs. Ag/AgCl 时,c-WO₃ 光阳极的电流密度最大(1.55 mA/cm²),比 h-WO₃ 和 h-c-WO₃ 光阳极的电流密度值分别提高了 1.4 倍(1.13 mA/cm²) 和 2.9 倍(0.53 mA/cm²)。

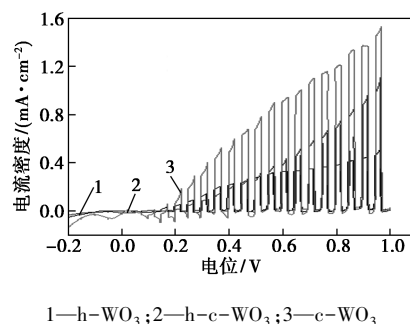
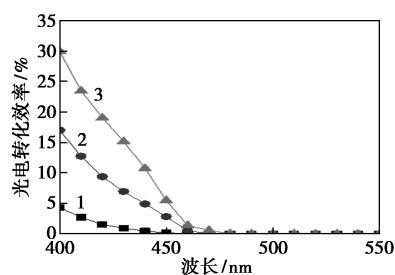


图 4 不同晶相 WO₃ 光阳极的稳态电流

在恒定电位为 0.5 V vs. Ag/AgCl 下,测量了不同晶相 WO₃/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 中可以看出,所有光阳极在 400 nm 处均达到最高的转化效率,c-WO₃ 光阳极的转化效率最大(30%),分别是 h-WO₃(4.3%) 和 h-c-WO₃(17%) 光阳极转化效率的 7.0 倍和 1.8 倍。此外,h-WO₃、h-c-WO₃ 和 c-WO₃ 光阳极的光响应带边分别为 440、460 nm 和 470 nm,对应的光子能量分

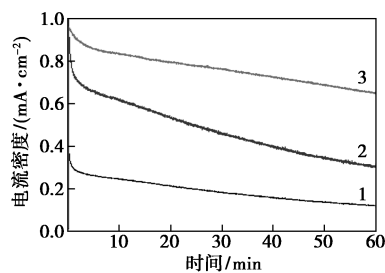
别为 2.81、2.70 eV 和 2.64 eV,与前面 DRS 光谱计算得到的禁带宽度相一致。



1—h-WO₃; 2—h-c-WO₃; 3—c-WO₃

图 5 不同晶相 WO₃ 光阳极的 IPCE 图谱

在恒定电位 0.5 V vs. Ag/Ag Cl 下,对 h-WO₃、h-c-WO₃ 和 c-WO₃ 光阳极进行 1 h 的可见光($\lambda > 420$ nm) PEC 水分解,时间-电流曲线如图 6 所示。由图 6 中可以看出,当可见光照射后,会在光阳极表面产生大量的空穴,因此所有光阳极都产生了很大的瞬时电流。但在之后的 PEC 水分解过程中,在 WO₃/ITO 光阳极表面形成的过氧化物阻碍了光电流的产生,导致电流值的逐渐衰减。1 h 的 PEC 水分解过程中,c-WO₃ 光阳极产生的电荷量为 3.28 C,分别为 h-WO₃ (0.59 C) 和 h-c-WO₃ (2.21 C) 的 5.6 倍和 1.5 倍。高电荷量的产生使得 c-WO₃ 光阳极的产氧量 (8.2 μ mol) 和产氧效率 (97%) 均高于 h-WO₃ (1.26 μ mol, 83%) 和 h-c-WO₃ (5.1 μ mol, 90%),如表 2 所示。



1—h-WO₃; 2—h-c-WO₃; 3—c-WO₃

图 6 不同晶相 WO₃ 光阳极的 PEC 水分解的时间-电流曲线

表 2 h-WO₃、h-c-WO₃ 和 c-WO₃ 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	$n_{O_2}/$ μ mol	F. E. _{O₂} ^① / %	$n_{H_2}/$ μ mol	F. E. _{H₂} ^② / %
h-WO ₃	0.59	1.26	83	2.59	85
h-c-WO ₃	2.21	5.10	90	11.20	98
c-WO ₃	3.28	8.20	97	16.80	99

注:①产氧的法拉第效率;②产氢的法拉第效率。

4 结论

(1)采用 H₂WO₄ 为无机钨源,通过过氧化聚钨酸水热合成方法制备了不同晶体结构和表面形貌的 WO₃。

(2)调节反应体系的 pH 可实现对 WO₃ 晶体结构和表面形貌的可控合成。

(3)不同晶相和表面形貌的 WO₃ 的光电化学性能差异显著。与 h-WO₃ 和 h-c-WO₃ 的 PEC 性能相比,c-WO₃ 展现出了最优的 PEC 性能。这主要得益于 c-WO₃ 具有最窄的禁带宽度,从而改善其对可见光的吸收能力,进而提高了 c-WO₃ 的 PEC 催化活性。

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] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting [J]. Chem Soc Rev, 2009, 38: 253-278.
- [3] Huang J, Yue P F, Wang L, et al. A review on tungsten-trioxide-based photoanodes for water oxidation [J]. Chinese J Catal, 2019, 40: 1408-1420.
- [4] Wang Y, Li F, Zhou X, et al. Highly efficient photoelectrochemical water splitting with an immobilized molecular Co₄O₄ cubane catalyst [J]. Angew Chem Int Ed, 2017, 56(24): 6911-6915.
- [5] Grtzel M. Photoelectrochemical cells [J]. Nature, 2001, 414: 338-344.
- [6] Fujishima A, Honda K. TiO₂ photoelectrochemistry and photocatalysis [J]. Nature, 1972, 238: 37.
- [7] Lian C, Xiao X, Chen Z, et al. Preparation of hexagonal ultrathin WO₃ nano-ribbons and their electrochemical performance as an anode material in lithium ion batteries [J]. Nano Res, 2016, 9: 435-441.
- [8] Hisatomi T, Dotan H, Stefik M, et al. Enhancement in the performance of ultrathin hematite photoanode for water splitting by an oxide underlayer [J]. Adv Mater, 2012, 24: 2699-2702.
- [9] Li Y, Takata T, Cha D, et al. Vertically aligned Ta₃N₅ nanorod arrays for solar-driven photoelectrochemical water splitting [J]. Adv Mater, 2013, 25: 125-131.
- [10] Maeda K, Higashi M, Lu D, et al. Efficient nonsacrificial water splitting through two-step photoexcitation by visible light using a modified oxynitride as a hydrogen evolution photocatalyst [J]. J Am Chem Soc, 2010, 132: 5858-5868.
- [11] Maeda K, Domen K. Water oxidation using a particulate BaZrO₃-BaTaO₂N solid-solution photocatalyst that operates under a wide range of visible light [J]. Angew Chem Int Ed, 2012, 51: 9865-9869.

(下转第 159 页)

参考文献

- [1] 姜晓娟.煤炭行业二氧化硫的危害及防治[J].煤炭加工与综合利用,2010,(1):47-49.
- [2] 郭玉华,刘巧琳,张学勤.关注烟气脱硫工程的二次污染[J].内蒙古石油化工,2005,(10):50-51.
- [3] 殷宇飞,张洛璋,张司扬.酸雨气象成因以及对农作物的危害与防御措施[J].乡村科技,2020,11(34):113-114.
- [4] 徐海宏,李满.环境工程微生物学[M].北京:煤炭工业出版社,2005.
- [5] Pandey R A, Biswas R, Chakrabarti T, *et al.* Flue gas desulfurization; physicochemical and biotechnological approaches [J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2005, 35(6):571-622.
- [6] Luis Q A, Domínguez-Aguilar Yureel, Avelino-Jiménez, *et al.* Analysis of the physicochemical, mechanical, and electrochemical parameters and their impact on the internal and external SCC of carbon steel pipelines[J]. *Materials*, 2020, 13(24):5771-5806.
- [7] Cui Yanyu, Qin Yongxiang, Ding Qingmiao, *et al.* Study on corrosion behavior of X80 steel under stripping coating by sulfate reducing bacteria[J]. *BMC Biotechnology*, 2021, 21(1):1-12.
- [8] 周琴,周良.铬酸钡分光光度法测定水中硫酸盐含量[J].四川环境,2019,38(6):125-127.
- [9] 孙广垠,节梦瑞,张会宁,等.铬酸钡法测定硫酸根的干扰因素研究[J].能源环境保护,2020,34(1):25-29.
- [10] 何伟,李菁菁,包可翔,等.高效表达淀粉酶 *Bacillus koreensis* 的培养基响应面优化[J].天然产物研究与开发,2019,31(8):1425-1433.
- [11] Zhou Jiemin, Xing Jianmin. Effect of electron donors on the performance of haloalkaliphilic sulfate-reducing bioreactors for flue gas treatment and microbial degradation patterns related to sulfate reduction of different electron donors [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2015, 96:14-22.
- [12] B W E M A, B C S A, C K R A. Global co-occurrence of acid mine drainage and organic rich industrial and domestic effluent; Biological sulfate reduction as a co-treatment-option-science [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 38: 101650-101661.
- [13] A R B C, B L A G G, B A F M B, *et al.* Sulfate removal rate and metal recovery as settling precipitates in bioreactors; Influence of electron donors [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123622-123670.
- [14] 王婷,周俊,徐为中,等.生长因子对SRB处理硫酸盐废水的影响研究[J].工业水处理,2016,36(6):38-42.
- [15] 桑建伟,黄家榜,杨宏星,等.不同无机盐对市政厌氧污泥脱水性能的影响[J].环境科学导刊,2020,39(5):60-65.
- [16] 闫亮,赵辉.硫酸盐还原菌酶学性质及应用的研究进展[J].中国农学通报,2020,36(31):13-19.
- [17] 王敏.嗜酸氧化亚铁硫杆菌亚硫酸还原酶的 α , β 亚基的表达纯化及相互作用[D].长沙:中南大学,2008.
- [18] 常磊峰.硫酸盐还原分离菌APS还原酶和亚硫酸盐还原酶的纯化及性质研究[D].呼和浩特:内蒙古师范大学,2008.
- [19] 杨宇,赵晶,王玉桥,等.西太平洋“暖池”深海沉积物中异化型亚硫酸盐还原酶基因多样性分析[J].海洋学报(中文版),2009,31(4):78-86.
- [20] 孟平平,李媛媛,高蕊,等.Neuritin原核表达载体构建及高表达菌株筛选[J].石河子大学学报(自然科学版),2020,38(4):491-495. ■
- [12] Kim H G, Borse P H, Jang J S, *et al.* Engineered nanorod perovskite film photocatalysts to harvest visible light [J]. *Adv Mater*, 2011, 23: 2088-2092.
- [13] Abe T, Nagai K, Kabutomori S, *et al.* An organic photoelectrode working in the water phase; visible-light-induced dioxygen evolution by a perylene derivative/cobalt phthalocyanine bilayer [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 2778-2781.
- [14] Sadale S B, Neumann-Spallart M. Drop-cast tungsten trioxide semi-conducting films in photoelectrocatalysis [J]. *J Electroanal Chem*, 2020, 877: 114502-114506.
- [15] 李文章,李洁,王旋,等.立方相 WO_3 薄膜的制备与表征[J].无机材料学报,2010,25(2):1319-1324.
- [16] Kong Y Q, Sun H G, Zhao X, *et al.* Fabrication of hexagonal/cubic tungsten oxide homojunction with improved photocatalytic activity [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2015, 505: 447-455.
- [17] 陈涛,李欣,欧珊珊,等.不同晶相三氧化钨纳米晶粒光降解性能研究[J].功能材料,2018,6(49):06029-06034.
- [18] 尹翔.六方相三氧化钨的制备及光催化性能研究[D].长沙:中南大学,2011.
- [19] Cora F, Patel A, Harrison N M, *et al.* An ab initio hartree-fock study of the cubic and tetragonal phases of bulk tungsten trioxide [J]. *Am Chem Soc*, 1996, 118: 12174-12182.
- [20] Chatten R, Chadwick A V, Rougier A, *et al.* The oxygen vacancy in crystal phases of WO_3 [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 3146-3156.
- [21] Gonzalez-Borrero P P, Sato F, Medina A N, *et al.* Optical band-gap determination of nanostructured WO_3 film [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 061909.
- [22] 肖永昊.三氧化钨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.
- [23] Li D, Takeuchi R, Chandra D, *et al.* Visible light-driven water oxidation on an in situ N_2 -intercalated WO_3 nanorod photoanode synthesized by a dual-functional structure-directing agent [J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(7): 1151-1156.
- [24] Sohani T, Tayyebi A, Hong H, *et al.* A novel growth control of nanoplates WO_3 photoanodes with dual oxygen and tungsten vacancies for efficient photoelectrochemical water splitting performance [J]. *Sol Energy Mat Sol C*, 2019, 191: 39-49.
- [25] 王振兴.三氧化钨复合薄膜的制备及其光电性能研究[D].长春:吉林大学,2019.
- [26] Gu Y J, Zheng W Q, Bu Y Y. Facile preparation of nanoflower structured WO_3 thin film on etched titanium substrate with high photoelectrochemical performance [J]. *J Electroanal Chem*, 2019, 833(15): 54-62. ■

(上接第153页)