

WO₃ 纳米花的热处理晶格调控及 WO₃/CdS/ α -S 异质结的构筑

林 海¹, 苏玮韬¹, 朱 玉¹, 彭 湃¹, 冯 苗^{1,2}, 于 岩^{1,2}

(福州大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 生态环境材料先进技术福建省高等学校重点实验室, 福州 350108)

摘 要: 为研究热处理过程与异质结构对 WO₃ 的光电化学效应的影响机制, 采用低温溶剂热法制备纳米花状 WO₃, 通过热处理精确调控 WO₃ 纳米花的活性晶面、晶粒尺寸及结晶度。进一步借助循环化学浴法, 构筑 WO₃/CdS/ α -S 异质结, 并研究其光电化学性能与浓度效应。结果表明, (200)晶面是 WO₃ 纳米花的主要暴露晶面, 且比例随热处理温度升高而增大。350 °C 热处理的 WO₃ 纳米花表现出最高的光响应电流。通过构筑 WO₃/CdS/ α -S 梯形异质结, 增强材料在可见光区的吸收, 以牺牲少部分载流子的方式提高整体光生载流子的分离效率, 促进 WO₃ 的宏观光电化学效应的提升。

关 键 词: 氧化钨; 纳米花; 梯形异质结; 光电响应

中图分类号: O646 文献标识码: A

Lattice Control of WO₃ Nanoflowers by Heat Treatment and Construction of WO₃/CdS/ α -S Heterojunction

LIN hai¹, SU Weitao¹, ZHU Yu¹, PENG Pai¹, FENG Miao^{1,2}, YU Yan^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 2. Key Laboratory of Eco-Materials Advanced Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: In order to study the influence mechanism of heat treatment and heterostructures on the photoelectrochemical effect of WO₃, monoclinic WO₃ nanoflowers were synthesized by low-temperature solvothermal method. The active crystal fact, grain size and crystallinity of WO₃ were controlled by heat treatment. Furthermore, WO₃/CdS/ α -S heterojunction was obtained by modified chemical bath deposition, and the concentration effect of its photoelectrochemical performance was studied. The results show that the (200) crystal plane with photoelectrochemical activity is the main exposed crystal plane of WO₃, and the proportion of the exposed crystal plane increases with the heat treatment temperature increasing. The WO₃ nanoflower treated at 350 °C showed the highest photoresponse current. By constructing WO₃/CdS/ α -S heterojunction, the material's absorption in the visible light region is enhanced, and the overall efficiency of photo-generated carrier separation is improved by sacrificing a small amount of carriers, which promotes the macroelectronic chemical effects of WO₃.

Key words: tungsten oxide; nanoflower; step-scheme heterostructure; photocurrent response

利用半导体催化剂光电催化水分解析氧、制 H₂、还原 CO₂ 或降解污染物, 有望解决相关的能源环境问题^[1-4]。光吸收、光电转换效率、光生载流子迁移和表面反应活性是影响材料光电催化性能的关键

收稿日期: 2020-01-13; 收到修改稿日期: 2020-03-18

基金项目: 福建省自然科学基金(2019J01225); 福建省高校杰出青年科研人才培养计划项目(CL2016-20)

Natural Science Foundation of Fujian Province (2019J01225); Talents Program Foundation for the Distinguished Young Scholars of the Higher Education Institutions of Fujian Province, China (CL2016-20)

作者简介: 林 海(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: linhaifj@outlook.com

LIN Hai(1994-), male, Master candidate. E-mail: linhaifj@outlook.com

通讯作者: 冯 苗, 副教授. E-mail: mfeng@fzu.edu.cn; 于 岩, 教授. E-mail: yuyan@fzu.edu.cn

FENG Miao, associate professor. E-mail: mfeng@fzu.edu.cn; YU Yan, professor. E-mail: yuyan@fzu.edu.cn

键因素。三氧化钨(WO_3)的带隙范围为 2.5~2.7 eV, 能吸收 12% 的太阳光, 是一种极具潜力的半导体光电材料^[5]。在 WO_3 晶型结构中, γ -单斜晶相($\gamma\text{-WO}_3$) 是室温下最稳定的相, 其 WO_6 八面体在 a 、 b 、 c 三轴方向通过共角方式连接。相邻 WO_6 八面体在各方向上的扭曲方式和程度取决于体系温度, 并伴随着 WO_3 的形貌发生变化, 因此, 通过热处理方式可对 $\gamma\text{-WO}_3$ 进行调控, 提高其表面暴露晶面中高活性晶面的比例, 增强 $\gamma\text{-WO}_3$ 的光电催化效应^[6]。此外, 构筑表面异质结是提升 WO_3 中载流子分离效率的有效方法。通过构筑 WO_3 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结^[7]、在 WO_3 纳米线表面修饰 In_2S_3 包覆的 Au 颗粒^[8]等方法, 均能促进材料内部光生载流子的有效分离, 提高异质结材料的光电转换效率。

硫化镉(CdS)材料不仅具有良好的可见光吸收性能, 而且可作为异质结组分用于增强光生载流子的分离^[9]。近年来, 部分元素半导体, 如硫(S)、磷(P)等, 也被证明能够分解偶氮染料和光解水^[10-11], 并且适量的 $\alpha\text{-S}$ 单质可显著提升 CdS 的光解水制氢效率^[12]。

本研究采用低温溶剂热法成功制备了 $\gamma\text{-WO}_3$ 纳米花, 通过空气热处理过程, 精确调控 $\gamma\text{-WO}_3$ 纳米花的晶格结构, 探究 $\gamma\text{-WO}_3$ 活性晶面比例、晶粒尺寸等对光电转换效应的影响机制。进一步借助改进的循环化学浴法, 构筑 $\text{WO}_3/\text{CdS}/\alpha\text{-S}$ 异质结, 研究复合材料的光电化学性能及 $\text{CdS}/\alpha\text{-S}$ 的浓度效应。

1 实验方法

1.1 WO_3 纳米花的制备

将 0.396 g WCl_6 加入 20 mL 二甘醇中, 在 70 °C 下搅拌 4 h 后, 将反应物在丙酮中沉淀, 经丙酮洗涤数次后, 60 °C 烘干, 制得 WO_3 纳米花前驱体(标记为 W-70)。将前驱体置于管式炉中, 热处理 1 h, 获得具有不同晶格结构的 WO_3 纳米花。根据热处理温度 150、250、300、310、330、350、370、390、410、430 和 450 °C, 样品标记为 W- n ($n=150, 250, 300, 310, 330, 350, 370, 390, 410, 430, 450$)。

1.2 $\text{WO}_3/\text{CdS}/\alpha\text{-S}$ 异质结的构筑

采用改进的循环化学浴法^[13], 在 W-350 表面修饰 $\text{CdS}/\alpha\text{-S}$ 。将 30 mg W-350 超声分散在 2 mL 去离子水中, 均匀滴在滤膜上, 抽滤除去溶剂; 加入 2 mL 0.05 mol/L CdCl_2 水溶液浸没样品 30 s 后, 抽滤除去溶剂, 再加入 10 mL 去离子水, 洗涤并抽滤除去溶剂; 取 2 mL 0.05 mol/L K_2S 水溶液浸没样品 30 s 后, 抽滤除去溶剂, 再加入 10 mL 去离子水, 洗

涤并抽滤除去溶剂。由此, 完成一个 $\text{CdS}/\alpha\text{-S}$ 修饰循环。重复数次后, 用去离子水洗涤样品, 并 70 °C 干燥。分别以 W-350-10C、W-350-20C、W-350-30C 和 W-350-40C 标记修饰循环次数为 10、20、30 和 40 次的样品。

1.3 样品表征

采用 Miniflex 600 X 射线衍射仪测试样品的 X 射线粉末衍射(XRD)图谱。采用 Zeiss supra 55 扫描电子显微镜(SEM)和 TECNAI G2 F20 透射电子显微镜(TEM)观察样品形貌, 利用能量色散 X 射线光谱仪(EDX)分析元素分布; 采用 ThermoDXR2xi 共聚焦激光拉曼光谱仪测定样品的拉曼光谱(Raman, 激发波长 532 nm); 采用 ESCALAB 250 X 射线衍射光电谱仪(XPS)分析样品的表面元素组成及价态; 采用 Lambda 950 紫外-可见分光光度计, 测定样品的紫外-可见-近红外(UV-Vis-IR)吸收光谱。

1.4 光电化学性能测试

将 10 mg 样品与 1 mL N,N -二甲基甲酰胺溶液(含 40 μL Nafion 溶液)混合后, 取 200 μL 均匀涂敷在氧化铟锡(ITO)导电玻璃上, 干燥后刮出 0.5 cm \times 0.5 cm 样品区域, 在其余区域涂覆硝化纤维素。分别以该 ITO 玻璃、 Ag/AgCl 电极和铂片为工作电极、参比电极和对电极, 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液为电解液, 氙灯(500 W, GLORIA-X500A)为光源, 采用电化学工作站(CHI 660D, 上海辰华)测试样品的光电流曲线(偏压 1 V (vs. Ag/AgCl))和电化学阻抗谱(EIS)。光电流密度均已扣除暗电流影响, 其入射光子电流效率(IPCE)根据公式(1)计算^[6]:

$$\text{IPCE} = \frac{1240 \times I}{\lambda \times J_{\text{light}}} \quad (1)$$

其中, I 是光电流密度(mA/cm^2), λ 是入射光波长(nm), J_{light} 是特定波长单色光的功率密度(mW/cm^2)。

2 结果与讨论

如 SEM 照片(图 1(a))所示, $\gamma\text{-WO}_3$ 前驱体是由尺寸约 50 nm 的薄片组成的纳米花。350 °C 热处理后, 纳米花片状结构缩小, 但厚度增加, 沟壑变浅(图 1(b))。不同温度热处理样品 SEM 表征结果见图 S1。由 XRD 图谱(图 1(c))可知, 样品均为 γ -单斜晶相(JCPDS 72-0677), 无杂质峰, 但 $\gamma\text{-WO}_3$ 的 (002)、(020)、(200)三个晶面衍射峰(位于 $2\theta=23.2^\circ$ 、 23.7° 和 24.2°)逐渐由重合状态转变为分离状态。图 1(d~e)、图 S2 和表 1 列出了 Rietveld 全谱拟合精修结果。随着热处理温度升高, (002)、(020)和(200)晶面衍射峰位趋向于 PDF 卡片中的标准值, 说明热

处理消除了层间结合水和部分有机物, 提高了 WO₆ 八面体排列有序化程度和结晶度。Pearson VII 峰型函数计算结果(图 1(e))显示, (200)是样品的主要暴露晶面。晶粒尺寸随热处理温度升高而增大(图 1(f)), 在 450 °C 时晶粒尺寸变化趋势出现波动, 可能与高温相转变趋势有关。

图 2(a)为样品的 Raman 光谱图。266、704、805 cm⁻¹ 处出现三个明显的峰, 分别对应 γ -WO₃ 中的 $\delta(\text{O}-\text{W}-\text{O})$ 的弯曲振动模和 $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$ 的伸缩振动模^[14]。随着热处理温度升高, $\delta(\text{O}-\text{W}-\text{O})$ 逐渐向高波数方向移动, 说明结构扭曲使 W-O 键长缩短^[15], WO₆ 八面体的扭曲程度发生改变。UV-Vis-IR 测试结果如图 2(b)所示, 结合 Kubelka-Munk 方程^[16], 计算样品的 E_g 值列于图 S3。由于 γ -WO₃ 的吸收边对

WO₆ 八面体的连接方式很敏感^[17], 随着热处理温度升高, WO₆ 八面体排列对称性增强, 导带中电子离域增强, 促使导带电位降低^[18-19], 带隙能逐渐从 2.77 eV 减小至 2.65 eV。晶格畸变和氧空位缺陷, 是引起热处理过程中各 WO₃ 样品带隙变化的主要原因^[20]。晶格畸变伴随着过量电子定域, 产生极化子, 引起 γ -WO₃ 在近红外波段的吸收^[21-22]。热处理增强了 γ -WO₃ 对可见-近红外光的吸收, W-390 在 $\lambda=500\sim1800$ nm 的光吸收最强。随着热处理温度继续升高, 样品晶格完整度增大, 极化子跃迁减少, 近红外波段光吸收减弱^[23-24]。Raman(图 S4)与 FT-IR(图 S5)光谱测试结果表明, 在热处理过程中, W-350 中的碳被氧化为 CO₂ 后除去, 所以碳对样品的吸光性质和催化性能没有影响。

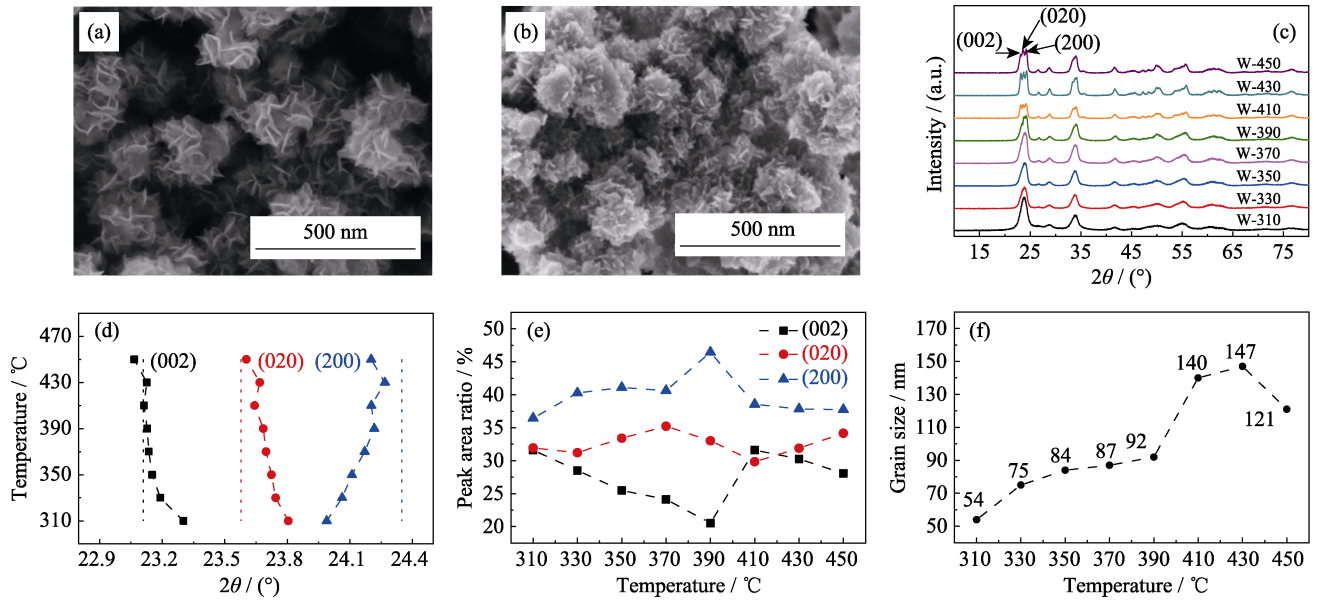


图 1 WO₃ 纳米花前驱体(a)和 W-350(b)的 SEM 照片; 不同温度热处理样品的 XRD 图谱(c); Rietveld 精修的(002)、(020)、(200)晶面衍射峰位(d)、衍射峰积分面积占比(e)和晶粒尺寸(f)与热处理温度的关系曲线

Fig. 1 SEM images of WO₃ nanoflower precursor (a) and W-350 (b); XRD patterns of the samples heat-treated at different temperatures (c); (002), (020), and (200) crystal plane diffraction peak positions (d), diffraction peak integrated area ratios (e) and grain sizes (f) obtained by Rietveld refinement varied as functions of heat treatment temperature

表 1 不同温度热处理样品的 XRD 数据 Rietveld 精修结果

Table 1 Rietveld refinement results of XRD data of the samples heat-treated at different temperatures

Sample	(002) 2 θ /(°)	(020) 2 θ /(°)	(200) 2 θ /(°)	(002) Peak area ratio/%	(020) Peak area ratio/%	(200) Peak area ratio/%	R/% ^a	E/% ^b
W-310	23.302	23.805	23.989	31.60736	31.93592	36.45672	7.96	7.22
W-330	23.191	23.744	24.063	28.51362	31.21225	40.27413	8.45	9.08
W-350	23.152	23.724	24.110	25.48277	33.41551	41.10171	8.71	8.87
W-370	23.136	23.698	24.171	24.13370	35.22923	40.63707	7.77	8.89
W-390	23.128	23.685	24.217	20.52815	33.02325	46.4486	8.74	8.72
W-410	23.113	23.643	24.203	31.60641	29.83773	38.55586	9.62	11.08
W-430	23.126	23.668	24.268	30.26410	31.89507	37.84083	8.92	8.88
W-450	23.066	23.604	24.202	28.08145	34.16319	37.75536	8.84	9.0

^aR indicates residual error; ^bE indicates conuerhence target

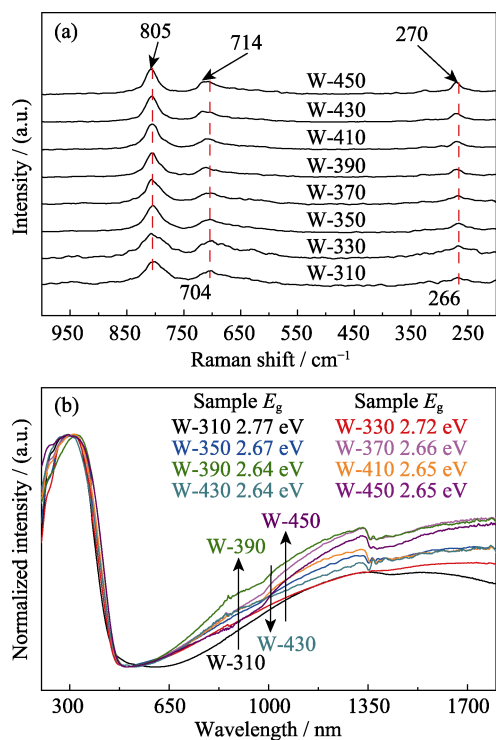


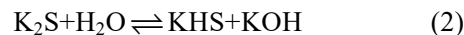
图 2 不同温度热处理样品的 Raman 谱图(a)和 UV-Vis-IR 吸收光谱图(b)

Fig. 2 Raman spectra (a) and UV-Vis-IR absorption spectra (b) of the samples heat-treated at different temperatures

样品的光电流响应曲线如图 3(a)所示,各样品无瞬态峰值,说明表面无明显载流子积累^[25-26]。样

品的光电流峰值(图 3(b))分析可知, W-350 对外光场的响应效应最强。W-350 暴露的(200)活性晶面占比最高,且晶粒尺寸较大,光生载流子在晶界处的复合少^[27],其光电流密度最大,达到 $17.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。但是随着热处理温度继续升高,纳米花状结构坍塌,使表面载流子与电解质的接触变弱,导致光生载流子复合增加,光电性能降低。IPCE 测试结果也表现出类似的规律(图 4(c))。在 $\lambda=300\sim 800 \text{ nm}$ 入射光波长范围内, W-350 表现出最理想的光电转换效率,其 Mott-Schottky 曲线(图 3(d))斜率为正,平带电位约为 0.64 V (vs. RHE, $\text{pH}\approx 6.8$)。

异质结处理后,样品形貌基本不变(图 4(a)),但 XRD 图谱(图 4(b))中,在 $2\theta=23.2^\circ$ 、 25.9° 、 27.8° 、 31.5° 、 52.1° 处出现新峰,表明生成了立方晶相 CdS (JCPDS 80-0019)与正交晶相 α -S (JCPDS 74-1465)。TEM 照片(图 4(c))中, W-350 结晶性良好,晶格条纹清晰可见。W-350-30C(图 4(d))表面存在结晶性较差的 CdS,并在边缘处观察到 α -S (026)晶面。形成 α -S 是由于硫的电负性较小,碱金属硫化物(如 K_2S),易溶于水,在水中发生水解(式(2, 3))而使溶液呈碱性^[28]:



在化学浴沉积过程中, H_2S 发生氧化反应(式(4))生成硫单质:

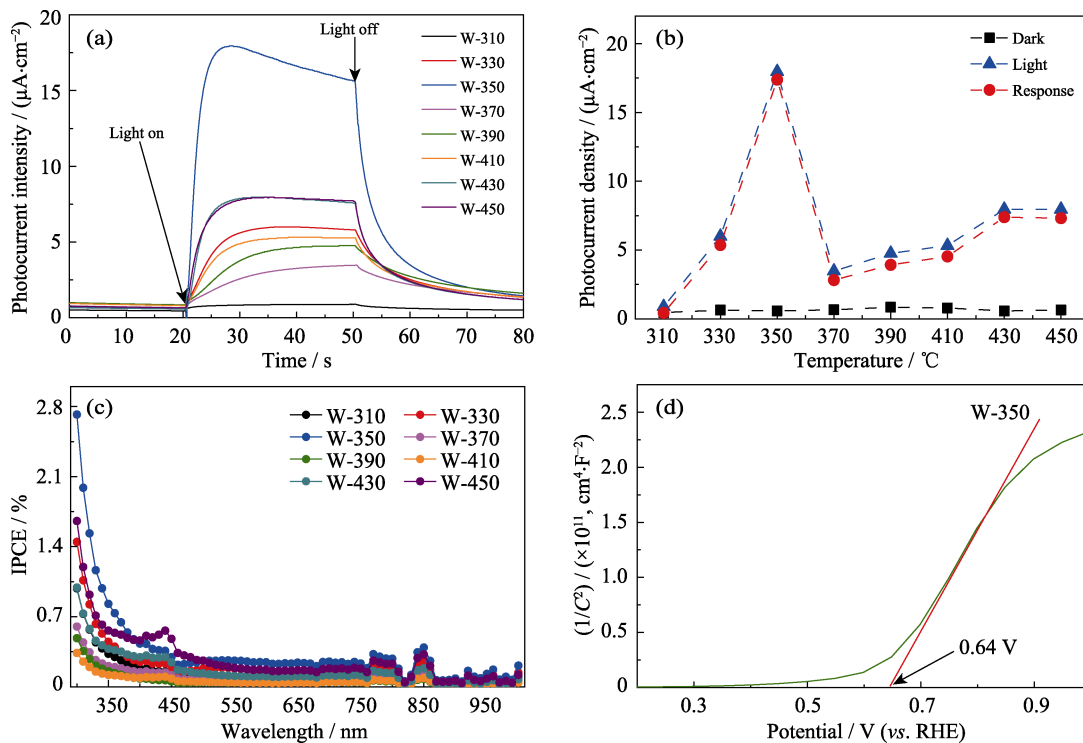


图 3 不同温度热处理样品的光电流响应曲线(a)、光电流峰值(b)和 IPCE 谱图(c); W-350 的 Mott-Schottky 曲线(d)

Fig. 3 Photocurrent response curves (a), photocurrent response peak values (b) and IPCE plots (c) of the samples heat-treated at different temperatures; Mott-Schottky curve of W-350 (d)

Colourful version is available on official website

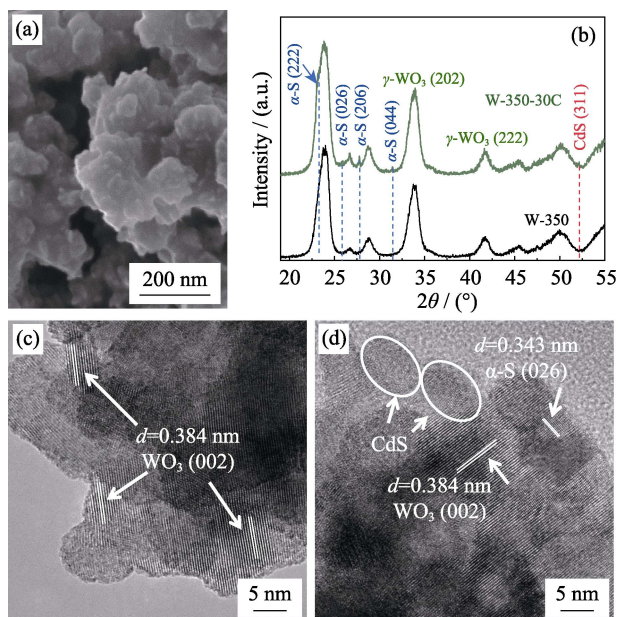
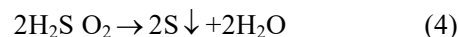


图 4 W-350-30C 的 SEM 照片(a); W-350 和 W-350-30C 的 XRD 图谱(b); W-350(c)和 W-350-30C(d)的 TEM 照片

Fig. 4 SEM image of W-350-30C (a); XRD patterns of W-350 and W-350-30C(b); TEM images of W-350-30C (c) and W-350-30C (d)



综合成一个化学方程式(式(5))为:



$\alpha\text{-S}$ (正交硫)是硫在常温常压下最稳定的一种晶型,因此生成的硫为 $\alpha\text{-S}$ 。EDX 结果(图 S6)表明,样品中 S、Cd 分布均匀,其含量随循环次数增加而增大, W-350-30C 中约含 0.64wt% S 和 3wt% Cd。

图 5(a~e)为 W-350-30C 的 XPS 测试结果。W4f 的 XPS 图谱(图 5(b))可分出两组 $\text{W}4\text{f}_{5/2}$ 和 $\text{W}4\text{f}_{7/2}$ 的峰,分别归属于 W^{6+} (35.50, 37.65 eV)和 W^{5+} (34.50, 36.66 eV),说明样品中存在低价态钨^[29]。O1s 的 XPS 图谱(图 5(c))包含晶格氧峰(530.54 eV)、水合基团氧峰(531.52 eV)和缺陷氧峰(532.72 eV)^[29-31]。已有文献表明,空气热处理所产生的氧空位来源于材料内部部分晶格的畸变^[32-33],且当热处理温度高于 350 °C 时,如 450 °C 热处理的 WO_3 中氧空位浓度降低^[34]。当 WO_3 中引入氧空位(尤其是表面氧空位),在价带上方会出现缺陷能级并与价带部分重叠,从而导致价带最大值升高, E_g 变窄,扩大光响应波长

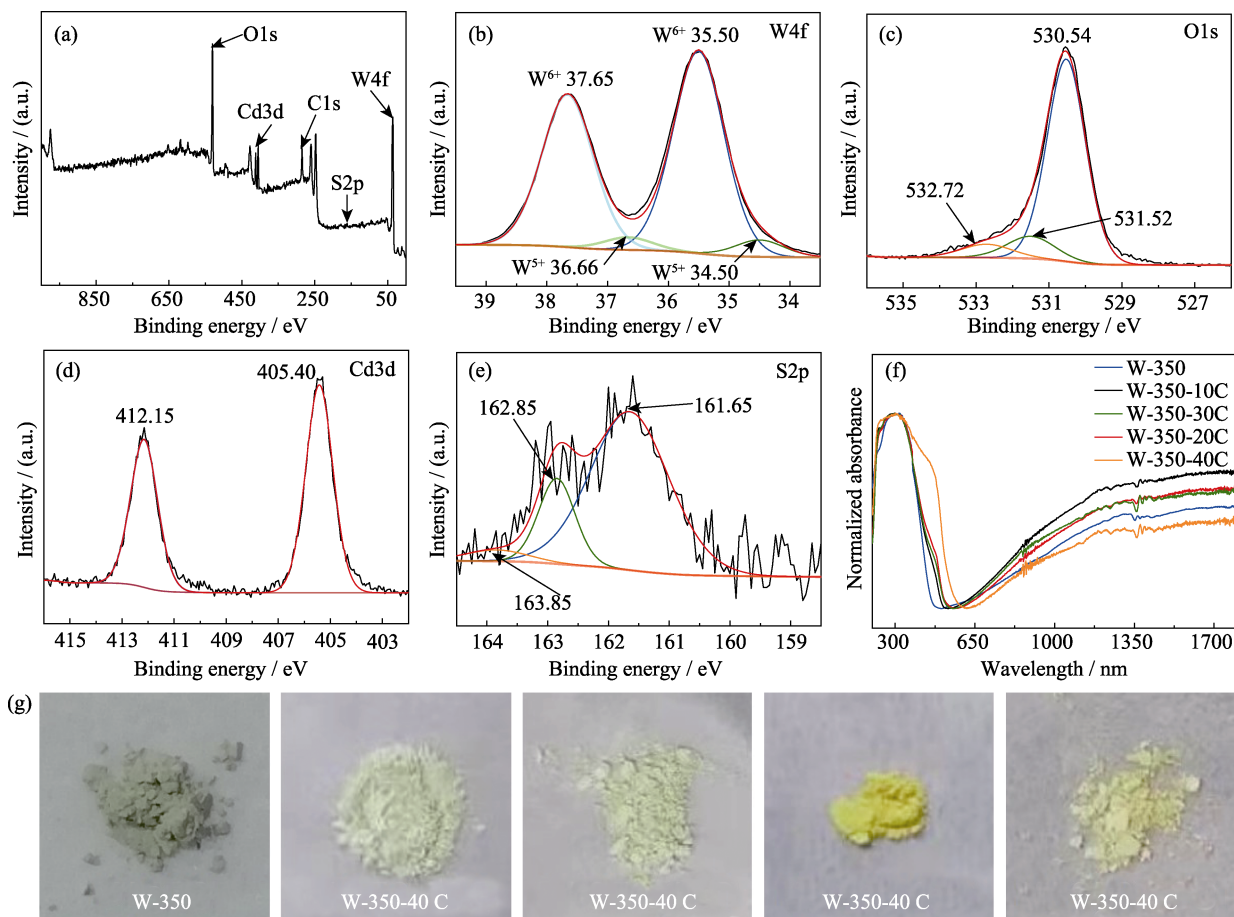


图 5 W-350-30C 的 XPS 全谱(a)、W4f(b)、O1s(c)、Cd3d(d)、S2p(e)的 XPS 高分辨谱;

不同 CdS/ $\alpha\text{-S}$ 表面修饰浓度的 $\gamma\text{-WO}_3$ 纳米花的 UV-Vis-IR 吸收光谱图(f)和样品照片(g)

Fig. 5 XPS spectrum of sample W-350-30C (a); XPS high-resolution spectra of W4f (b), O1s (c), Cd3d (d) and S2p (e) for sample W-350-30C; UV-Vis-IR absorption spectra (f) and photos (g) of $\gamma\text{-WO}_3$ nanoflowers with different amounts of CdS/ $\alpha\text{-S}$ modified on the surface

Colourful version is available on official website

范围^[34]。在图 5(d)中, 位于 405.40 和 412.15 eV 的峰来自于 Cd 3d_{5/2} 和 Cd 3d_{3/2}, 说明 Cd 以+2 价的形式存在^[35-36]。在 S2p XPS 图谱(图 5(e))中, S2p_{3/2} (161.65 eV)和 S2p_{1/2}(162.85 eV)的峰相距 1.2 eV, 表明存在-2 价的 S^[37-39], 即生成了 CdS。除此之外, 163.85 eV 处的峰则来源于零价态的单质 S^[40]。如图 5(f)所示, 异质结显著增强了 W-350 在 $\lambda=340\sim600$ nm 的光吸收(CdS 和 α -S 的带隙吸收), 而近红外光区吸收减弱, 这是因为 S 将低价态 W⁵⁺氧化为 W⁶⁺, 使极化子跃迁减弱。相应地, 随着表面修饰 CdS/ α -S 的含量增大, 样品颜色由灰绿色向亮黄色转变(图 5(g))。

图 6 可知, 异质结样品的光电化学性能均优于 W-350。W-350-30C 的电流密度最高为 62.7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (图 6(a))。分析样品的光电流峰值分析图(图 6(b))可知, 光电流峰值随表面 CdS/ α -S 修饰浓度增加而增大。当 CdS/ α -S 浓度较高时, W⁵⁺被 S 氧化为 W⁶⁺, 极化子跃迁减弱, 氧空位含量降低, 样品在可见-近红外光区的吸收减弱, 光电性能下降。但 EIS 测试结果(图 6(d))显示, 表面 CdS/ α -S 修饰使 WO₃ 的内部电阻增加, 样品在紫外光区的 IPCE 下降(图 6(c))。由于 W-350 的平带电位为 0.64 V, 则其导带电位为 0.54 V, 结合 W-350 的 E_g 为 2.67 eV, 可知 W-350 的价带电

位约为 3.21 V (vs. RHE, pH \approx 6.8)^[41]。

根据 Zhang 等^[12]报道的 S/CdS 异质结材料, 结合本文异质结的晶型结构与尺寸, 推理 CdS 和 α -S 的导带分别位于 -0.52 和 -0.17 eV, 价带分别位于 1.89 和 2.62 eV。从动力学的角度, 采用梯形异质结理论^[7], 解释异质结纳米花的光电效应机理, 如图 7 所示。在光照射下, WO₃、 α -S 以及 CdS 的电子由价带激发到导带, 在内部电场和库仑作用下, 来自 WO₃ 和 α -S 导带的电子与来自 α -S 和 CdS 价带的空穴加速复合, 有效降低了 CdS 导带的电子与位于 WO₃ 价带上的空穴复合的概率。通过构筑梯形异质结, 增强 γ -WO₃ 纳米花在可见光区的吸收, 并以牺牲少部分载流子的方式提高整体光生载流子的分离效率, 促进 γ -WO₃ 宏观光电化学效应的提升。由于 WO₃ 导带电位较正(+0.54 eV), 不能将 O₂ 还原为具有高氧化活性的 O²⁻和 HO₂·, 该复合催化剂光催化降解污染物活性并不高(图 S7), 其光电催化还原 CO₂ 的性能将在后续实验工作中做进一步深入研究。

3 结论

采用低温溶剂热法制备纳米花状 γ -WO₃, 并通

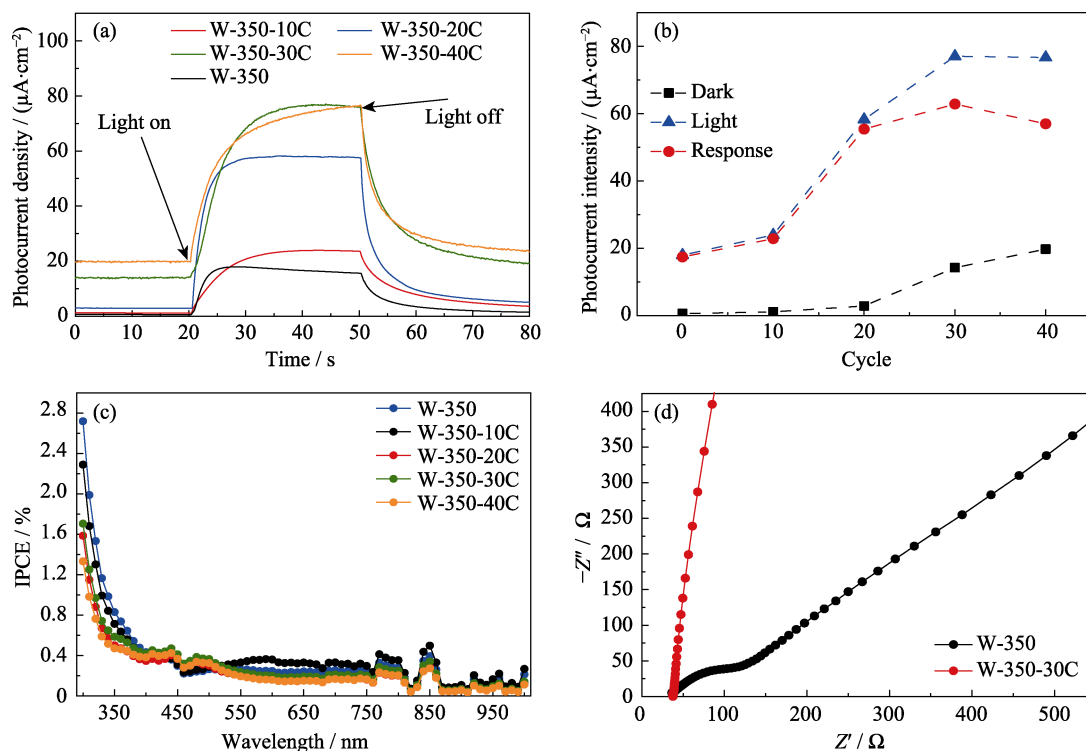


图 6 不同 CdS/ α -S 异质结浓度的 γ -WO₃ 纳米花的光电流响应曲线(a)、光电流峰值(b)和 IPCE 测试结果(c); W-350 和 W-350-30C 的 EIS 曲线(d)

Fig. 6 Photocurrent response curves(a), photocurrent response peak values(b), and IPCE plots(c) of γ -WO₃ nanoflowers modified with different amounts of CdS/ α -S on the surface; EIS plots of W-350 and W-350-30C(d)

Colourful version is available on official website

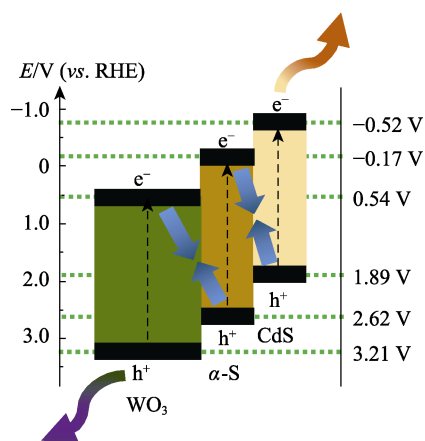


图 7 $\text{CdS}/\alpha\text{-S}$ 表面修饰 $\gamma\text{-WO}_3$ 纳米花的光生载流子转移机理图

Fig. 7 Schematic diagram of charge carriers transfer in $\gamma\text{-WO}_3$ nanoflowers with $\text{CdS}/\alpha\text{-S}$ modified on the surface

过空气热处理过程, 精确调控 $\gamma\text{-WO}_3$ 纳米花的高活性晶面与晶粒尺寸。进一步采用改进的循环化学浴法, 成功构筑 $\text{WO}_3/\text{CdS}/\alpha\text{-S}$ 异质结。结果表明, (200) 晶面是热处理后 $\gamma\text{-WO}_3$ 的主要暴露晶面, 且在 $310\sim 390\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内随温度升高而增大。 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理的 $\gamma\text{-WO}_3$ 纳米花的光响应电流最高。本研究通过构筑 $\text{WO}_3/\text{CdS}/\alpha\text{-S}$ 梯形异质结, 增强材料在可见光区的吸收, 并以牺牲少部分光生载流子的方式增强整体光生载流子的分离效率, 促进 $\gamma\text{-WO}_3$ 宏观光电效应的提升。

补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20200023> 查看。

参考文献:

- [1] YE S, DING C M, LIU M Y, *et al.* Water oxidation catalysts for artificial photosynthesis. *Advanced Materials*, 2019, **31**(50): 1902069.
- [2] LUO Z B, WANG T, GONG J L. Single-crystal silicon-based electrodes for unbiased solar water splitting: current status and prospects. *Chemical Society Reviews*, 2019, **48**: 2158–2181.
- [3] WU Y S, LIU X J, HAN D D, *et al.* Electron density modulation of NiCo_2S_4 nanowires by nitrogen incorporation for highly efficient hydrogen evolution catalysis. *Nature Communications*, 2018, **9**(1425): 1–9.
- [4] WEI J M, LÜ Q, WANG B C, *et al.* Synthesis of cubic-relievo Ag_3PO_4 with high visible-light photocatalytic activity. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(7): 786–790.
- [5] WANG Y D, TIAN W, CHEN C, *et al.* Tungsten trioxide nanostructures for photoelectrochemical water splitting: material engineering and charge carrier dynamic manipulation. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(23): 1809036.
- [6] ZHANG J J, CHANG X X, LI C C, *et al.* WO_3 photoanodes with controllable bulk and surface oxygen vacancies for photoelectro-

chemical water oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**: 3350–3354.

- [7] FU J W, XU Q L, LOW J X, *et al.* Ultrathin 2D/2D $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ step-scheme H_2 -production photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **243**: 556–565.
- [8] LI H J, GAO Y Y, ZHOU Y, *et al.* Construction and nanoscale detection of interfacial charge transfer of elegant Z-scheme $\text{WO}_3/\text{Au}/\text{In}_2\text{S}_3$ nanowire arrays. *Nano Letters*, 2016, **16**(9): 5547–5552.
- [9] CAO F R, MENG L X, WANG M, *et al.* Gradient energy band driven high-performance self-powered perovskite/ CdS photodetector. *Advanced Materials*, 2019, **30**(12): 1806725–1–7.
- [10] LIU G, NIU P, YIN L C, *et al.* α -Sulfur crystals as a visible-light-active photocatalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(22): 9070–9073.
- [11] HU W, LIN L, ZHANG R Q, *et al.* Highly efficient photocatalytic water splitting over edge-modified phosphorene nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(43): 15429–15436.
- [12] ZHANG M Y, LIN H L, CAO J, *et al.* Construction of novel S/ CdS type II heterojunction for photocatalytic H_2 production under visible light: the intrinsic positive role of elementary $\alpha\text{-S}$. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **321**: 484–494.
- [13] SUN W T, YU Y, PAN H Y, *et al.* CdS quantum dots sensitized TiO_2 nanotube-array photoelectrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(4): 1124–1125.
- [14] CHANDRASEKARAN, S, ZHANG P X, PENG F, *et al.* Tailoring the geometric and electronic structure of tungsten oxide with manganese or vanadium doping toward highly efficient electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**: 6161–6172.
- [15] ZHANG H F, ZHOU W W, YANG Y P, *et al.* 3D $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{cobalt phosphate}$ composites inverse opal photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting. *Small*, 2017, **13**(16): 1603840–1–7.
- [16] LI W J, DA P M, ZHANG Y Y, *et al.* WO_3 nanoflakes for enhanced photoelectrochemical conversion. *ACS Nano*, 2014, **8**(11): 11770–11777.
- [17] ZHENG T T, SANG W, HE Z H, *et al.* Conductive tungsten oxide nanosheets for highly efficient hydrogen evolution. *Nano Letters*, 2017, **17**(12): 7968–7973.
- [18] CONG S, GENG F X, ZHAO Z G. Tungsten oxide materials for optoelectronic applications. *Advanced Materials*, 2016, **28**(47): 10518–10528.
- [19] CHEN S, ZENG L, TIAN H, *et al.* Enhanced lattice oxygen reactivity over Ni-modified WO_3 -based redox catalysts for chemical looping partial oxidation of methane. *ACS Catalysis*, 2017, **7**(5): 3548–3559.
- [20] WANG F G, VALENTIN C D, PACCHIONI G. Semiconductor-to-metal transition in WO_{3-x} : nature of the oxygen vacancy. *Physical Review B*, 2011, **84**(7): 073103–1–5.
- [21] MA Y L, FENG B, LANG J Y, *et al.* Synthesis of semi-metallic tungsten trioxide for infrared light photoelectrocatalytic water splitting. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123**(42): 25833–25843.
- [22] YAN J Q, WANG T, WU G J, *et al.* Tungsten oxide single crystal nanosheets for enhanced multichannel solar light harvesting. *Advanced Materials*, 2019, **27**(9): 1580–1586.
- [23] BAI S, ZHANG N, GAO C, *et al.* Defect engineering in photocatalytic materials. *Nano Energy*, 2018, **53**: 296–336.
- [24] HUANG Z F, SONG J J, PAN L, *et al.* Tungsten oxides for photocatalysis, electrochemistry, and phototherapy. *Advanced Materials*, 2015, **27**(36): 5309–5327.
- [25] FORMAL F L, PENDLEBURY S R, CORNUZ M, *et al.* Back electron-hole recombination in hematite photoanodes for water

- splitting. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(6): 2564–2574.
- [26] FORMAL F L, SIVULA K, GRATZEL M. The transient photocurrent and photovoltage behavior of a hematite photoanode under working conditions and the influence of surface treatments. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**: 26707–26720.
- [27] ZHANG N, CHEN C, MEI Z W, *et al.* Monoclinic tungsten oxide with {100} facet orientation and tuned electronic band structure for enhanced photocatalytic oxidations. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(16): 10367–10374.
- [28] 张青莲, 姚凤仪, 郭德威, 桂明德. 无机化学丛书. 第五卷, 氧、硫、硒分族. 北京: 科学出版社, 1990: 173–237.
- [29] WANG G M, LING Y C, WANG H Y, *et al.* Hydrogen-treated WO₃ nanoflakes show enhanced photostability. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**: 6180–6187.
- [30] ZHANG J J, ZHANG P, WANG T, *et al.* Monoclinic WO₃ nanomultilayers with preferentially exposed (002) facets for photoelectrochemical water splitting. *Nano Energy*, 2015, **11**: 189–195.
- [31] MENG J, LIN Q Y, CHEN T, *et al.* Oxygen vacancy regulation on tungsten oxides with specific exposed facets for enhanced visible-light-driven photocatalytic oxidation. *Nanoscale*, 2018, **10**: 2908–2915.
- [32] LÜ Y, ZHU Y, ZHU Y. Enhanced photocatalytic performance for the BiPO_{4-x} nanorod induced by surface oxygen vacancy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**(36): 18520–18528.
- [33] WANG J, JIANG W, LIU D *et al.* Photocatalytic performance enhanced via surface bismuth vacancy of Bi₆S₂O₁₅ core/shell nanowires. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **176–177**: 306–314.
- [34] LI Y S, TANG Z L, ZHANG J Y *et al.* Defect engineering of air-treated WO₃ and its enhanced visible light-driven photocatalytic and electrochemical performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**: 9750–9763.
- [35] ZHONG Y Y, ZHAO G, MA F K, *et al.* Utilizing photocorrosion-recrystallization to prepare a highly stable and efficient CdS/WS₂ nanocomposite photocatalyst for hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **199**: 466–472.
- [36] JIN J, YU J G, GUO D P, *et al.* A hierarchical Z-scheme CdS-WO₃ photocatalyst with enhanced CO₂ reduction activity. *Small*, 2015, **11**(39): 5262–5271.
- [37] WANG M Y, CAI L J, WANG Y, *et al.* Graphene-draped semiconductors for enhanced photocorrosion resistance and photocatalytic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(11): 4144–4151.
- [38] ZONG X, HAN J F, MA G J, *et al.* Photocatalytic H₂ evolution on CdS loaded with WS₂ as cocatalyst under visible light irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(24): 12202–12208.
- [39] LI J J, WANG Y A, GUO W Z, *et al.* Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**(41): 12567–12575.
- [40] MENG S G, CAO Z S, FU X L, *et al.* Fabrication of hydrophilic S/In₂O₃ core-shell nanocomposite for enhancement of photocatalytic performance under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 2015, **324**: 188–197.
- [41] LIN R, WAN J W, XIONG Y, *et al.* Quantitative study of charge carrier dynamics in well-defined WO₃ nanowires and nanosheets: insight into the crystal facet effect in photocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140**(29): 9078–9082.