

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

可见光响应 Bi_2WO_6 薄膜的制备与光电化学性能张士成^{2,*} 姚文清¹ 朱永法^{1,*} 施利毅³¹清华大学化学系, 北京 100084; ²复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433;³上海大学纳米科学与技术研究中心, 上海 200444)

摘要: 采用非晶态配合物-提拉法在 ITO 导电玻璃基底上制备得到 Bi_2WO_6 薄膜. 采用 FE-SEM、XRD、Raman、DRS、光电流响应谱、IPCE 等手段, 研究了 Bi_2WO_6 薄膜的形貌、结构、光电性能以及薄膜结构与光电性能的关系. 结果表明, 450 °C 以上煅烧可以得到 Bi_2WO_6 结晶薄膜, 薄膜由沿(131)晶面趋向生长的 Bi_2WO_6 纳米颗粒组成, 颗粒的粒度随煅烧温度的升高而增大, 同时颗粒之间的间距也相应增大. ITO/ Bi_2WO_6 薄膜电极在可见光($\lambda > 400$ nm)照射下可以产生光电流, 光电流强度与光强度线性相关; 光电流强度和光电转换量子效率受 Bi_2WO_6 薄膜结构的影响, 通过控制薄膜的煅烧温度等制备条件, 可以提高薄膜光电极的光电转换量子效率.

关键词: Bi_2WO_6 薄膜; 光电化学; 可见光; 非晶态配合物; 光催化

中图分类号: O646

Preparation and Photoelectrochemical Properties of Bi_2WO_6 Films with Visible Light ResponseZHANG Shi-Cheng^{2,*} YAO Wen-Qing¹ ZHU Yong-Fa^{1,*} SHI Li-Yi³¹Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China;²Department of Environmental Science & Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China;³Research Center of Nano-Science and Nano-Technology, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China)

Abstract: The Bi_2WO_6 films on ITO glass substrates have been prepared from amorphous complex precursor by dip-coating technique. The structure and photoelectrochemical properties of the films were investigated by using FE-SEM, XRD, Raman, DRS, IPCE (incident photon-to-current conversion efficiency) and photocurrent action curves. The crystalline Bi_2WO_6 film could be obtained above 450 °C, which was composed of Bi_2WO_6 nanoparticles growing along (131) face. The size of Bi_2WO_6 nanoparticles was increased with the calcination temperature, and the space between the nanoparticles also increased. Under the visible light ($\lambda > 400$ nm) irradiation, the photocurrent was generated from the ITO/ Bi_2WO_6 photo-electrode, with the photocurrent density linear to the light intensity. The photocurrent density and IPCE can be controlled by modifying the surface structure of Bi_2WO_6 films, which can be achieved by changing the preparation conditions (such as calcination temperature).

Key Words: Bi_2WO_6 films; Photoelectrochemistry; Visible light; Amorphous complex precursor; Photocatalysis

半导体电极可以用于光电催化降解污染物、光电分解水制氢和氧、光电池(太阳能转换)等领域, 因此半导体光电极的光电化学是非常重要的研究课题^[1-6]. 目前研究较多的半导体光电极有 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 CdS 、 CdSe 等. 大部分半导体只能吸收

紫外光, 或具有光腐蚀. 开发具有可见光吸收(禁带宽度较小)、性能稳定、成本低廉的半导体光电极, 是非常有意义的.

Bi_2WO_6 是一种新型的可见光光催化剂, 禁带宽度为 2.7 eV 左右^[7-12]. 1999 年, Kudo 等^[7]首次报道了

Received: July 3, 2006; Revised: August 1, 2006.

*Corresponding author. Email: zhangsc@fudan.edu.cn, Tel: +8621-65642297; Email: zhuyf@tsinghua.edu.cn, Tel: +8610-62787601.

国家自然科学基金(50502022)、上海市纳米科技专项(05nm05019)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

在硝酸银水溶液中利用 Bi_2WO_6 成功光解水产生 O_2 。随后, Zou 等^[8]发现在可见光响应下 Bi_2WO_6 能够有效地降解氯仿和乙醛等有害物质。我们最近采用非晶态配合物法和水热法制备了 Bi_2WO_6 纳米颗粒和纳米片, 通过结构调控使其可见光活性大大提高^[9-12]。然而, Bi_2WO_6 薄膜方面的研究主要集中在薄膜的电性能, 如 Hamada 等^[13]采用脉冲激光沉积法在 Nb 掺杂的 SrTiO_3 基底上沉积 Bi_2WO_6 薄膜, 并研究了薄膜的介电性质; Ishikawa 等^[14]采用化学气相沉积法在不同基底上制备得到 Bi_2WO_6 趋向薄膜, 并研究了薄膜的电学性能。关于 Bi_2WO_6 薄膜光电性能方面的研究还未见报道。将 Bi_2WO_6 薄膜应用于光电化学领域, 将会对太阳光中可见光的利用提供新的思路和途径。本文采用非晶态配合物法制备前驱体溶液, 然后采用提拉法在 ITO 导电玻璃基底上制备 Bi_2WO_6 薄膜, 并研究薄膜光电化学性能。

1 实验

1.1 Bi_2WO_6 薄膜的制备

采用非晶态配合物法制备前驱体溶液, 经提拉镀膜、煅烧, 得到 Bi_2WO_6 薄膜。

前驱体的制备方法与文献[11]相同, 将 0.02 mol 二乙三胺五乙酸(H_3DTPA)和 7.5 mL 浓氨水(浓度约 $13.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)加入 200 mL 热的蒸馏水中, 搅拌溶解后, 加入 0.005 mol Bi_2O_3 和 0.005 mol $5(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 12\text{WO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末, 加热至 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌溶解, 呈无色透明溶液。然后放入 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱, 慢慢蒸发, 制得透明的玻璃状前驱体。将玻璃状前驱体研磨成粉末, 然后按比例配制成浓度 20%(w)的溶液, 即为提拉镀膜的前驱体溶液。

在 ITO 导电玻璃表面提拉镀膜之前, 需要先将导电玻璃洗涤干净, ITO 导电玻璃的洗涤方法如下: 首先用洗涤剂和去离子水洗涤, 然后分别浸入乙醇、丙酮中超声洗涤 15 min, 吹干后, 用 11 W 低压汞灯照射 1 h, 最后密闭储存备用。

将洗好的 ITO 导电玻璃放入前驱体溶液中浸泡 2 min, 以 $3 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率提拉镀膜, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥后, 放入马弗炉中煅烧, 升温速率为 $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温至预定温度(400 、 450 、 500 、 $550\text{ }^\circ\text{C}$)后, 恒温 4 h。

1.2 样品表征

薄膜样品形貌采用日立公司的 Hitachi S450 型场发射扫描电镜(FE-SEM)观测。薄膜的晶体结构采

用 Rigaku D/MAX-RB X 射线衍射仪(XRD)检测, $\text{Cu K}\alpha$ 靶, 扫描速率 $4\text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。Raman 光谱采用英国 Renishaw 公司生产的 RM2000 型显微共焦拉曼光谱仪检测, 激光器波长 514 nm, 激光功率 0.5 mW, 数据收集次数 10 次, 每次 60 s。UV-Vis 漫反射(DRS)采用日立 U-3010 紫外-可见分光光度计进行检测, 配备积分球附件。

光电化学性能采用自行设计组装的两电极光电化学性能检测系统进行检测, 采用北京畅拓科技有限公司的 CHF500 型氙灯光源系统(500 W)作为光源, 用 $\lambda > 400 \text{ nm}$ 的截止滤光片滤掉紫外光, 用北京师范大学光学仪器厂生产的 FZ-A 型辐照计检测光强; 通过单色仪(北京卓立汉光仪器有限公司, SAP301 型光栅单色仪)获得单色光。以 ITO/ Bi_2WO_6 薄膜作为工作电极, 铂片为对电极, 电解液为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ I_2 和 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiI 的碳酸丙稀酯溶液。 Bi_2WO_6 薄膜的照光面积为 $0.3 \text{ cm}\times 0.3 \text{ cm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 Bi_2WO_6 薄膜的形貌与结构

Bi_2WO_6 薄膜的形貌见图 1, ITO 导电玻璃表面有明显的 ITO 颗粒, 粒度约 10 nm, 颗粒排列紧密; 经过提拉镀膜, 在不同温度下煅烧后, 薄膜表面均看不到类似 ITO 表面的颗粒形貌, 说明提拉镀膜能将基底表面完全覆盖, 与煅烧温度无关。 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧得到的薄膜表面均匀, 无明显的颗粒出现; $450\text{ }^\circ\text{C}$ 以上温度煅烧的薄膜均出现明显的颗粒, 随温度的升高, 颗粒平均粒度呈线性增大, 粒度偏差增大。不同煅烧温度下颗粒的平均粒度分别为 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 40 nm; $500\text{ }^\circ\text{C}$, 60 nm; $550\text{ }^\circ\text{C}$, 75 nm。由于颗粒粒度的增大, 颗粒之间的孔隙增大, 颗粒呈孤岛状分布, Bi_2WO_6 颗粒的覆盖率减小($450\text{ }^\circ\text{C}$, 约 90%; $500\text{ }^\circ\text{C}$, 约 60%; $550\text{ }^\circ\text{C}$, 30%)。

薄膜的结构采用 XRD 和 Raman 进行表征, 图 2 为薄膜的 XRD 图谱, 图 3 为薄膜的 Raman 光谱。从 XRD 结果来看, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的薄膜没有形成 Bi_2WO_6 相, $450\text{ }^\circ\text{C}$ 以上温度煅烧的薄膜均形成结晶较好的 Bi_2WO_6 相, 这与文献[11]报道制备 Bi_2WO_6 粉体的结果类似。但 XRD 衍射峰的强度并不是随煅烧温度的升高而增强, 而是 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时的衍射峰最强。从 Raman 结果来看, $450\text{ }^\circ\text{C}$ 以上煅烧的薄膜均出现 Bi_2WO_6 相应的 Raman 散射谱带, 与 Bi_2WO_6 粉体的 Raman 光谱符合较好, 进一步证实 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 以上可

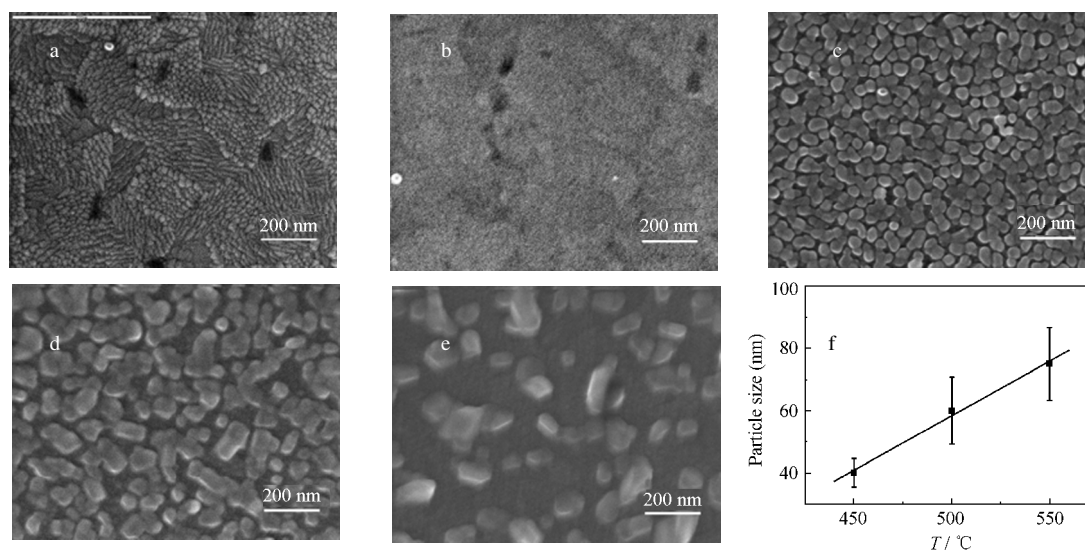


图 1 不同煅烧温度 Bi_2WO_6 薄膜的 FE-SEM 结果

Fig.1 FE-SEM images of Bi_2WO_6 films prepared at different calcination temperatures

(a) ITO, (b) 400 $^{\circ}\text{C}$, (c) 450 $^{\circ}\text{C}$, (d) 500 $^{\circ}\text{C}$, (e) 550 $^{\circ}\text{C}$, (f) particle size of Bi_2WO_6 vs calcination temperature

以形成 Bi_2WO_6 相薄膜. 同时, 发现 Raman 光谱中 Raman 散射强度随煅烧温度升高而增强, 与 XRD 结果存在差别. 主要原因是, Raman 光谱的检测深度较小, 不同煅烧温度下的薄膜均未检测出基底 ITO 的 Raman 散射^[15,16], 用 Raman 光谱更能反映 Bi_2WO_6 薄膜的真实结构变化, 随温度升高, 散射强度增强, 说明随温度的升高, 薄膜中的 Bi_2WO_6 相结晶更完善. 而 XRD 检测深度相对较 Raman 光谱大, 在所

有样品中都检测到基底 ITO 的 XRD 衍射峰. 随温度的升高, 薄膜中的 Bi_2WO_6 相结晶更完善, XRD 衍射峰会增强, 另一方面随煅烧温度的升高, Bi_2WO_6 颗粒增大, 颗粒间隙同时增大, Bi_2WO_6 颗粒所对应的覆盖面积减小, XRD 衍射峰又有减弱的趋势, 综合考虑, 认为后者起了主导作用. 450 $^{\circ}\text{C}$ 时, Bi_2WO_6 颗粒的覆盖面积最大, 相应的 XRD 衍射峰最强.

从 XRD 结果(图 2)还可以看出, Bi_2WO_6 (131)和

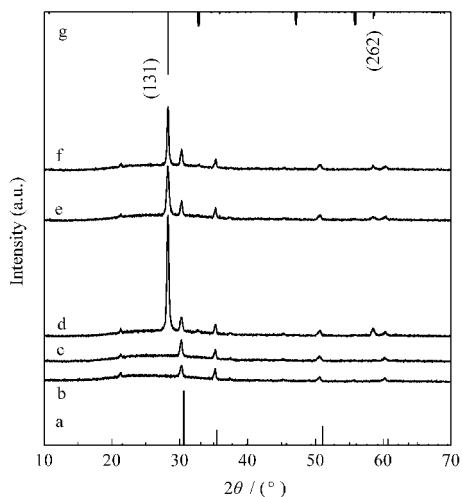


图 2 不同煅烧温度 Bi_2WO_6 薄膜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Bi_2WO_6 films prepared with different calcination temperatures

(a) standard patterns of In_2O_3 , JCPDF 44-1087; (b) precursor film
(c) 400 $^{\circ}\text{C}$; (d) 450 $^{\circ}\text{C}$; (e) 500 $^{\circ}\text{C}$; (f) 550 $^{\circ}\text{C}$;
(g) standard patterns of Bi_2WO_6 , JCPDF 79-2381

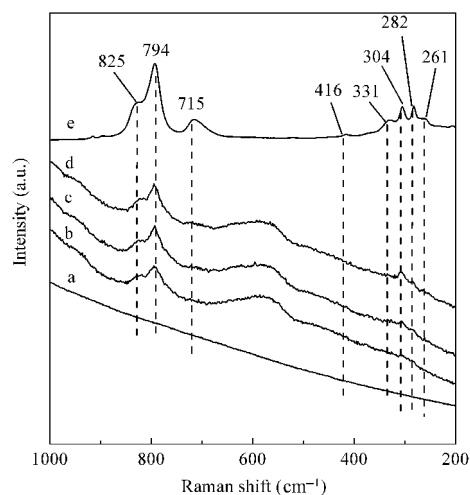


图 3 不同煅烧温度 Bi_2WO_6 薄膜的 Raman 光谱

Fig.3 Raman spectra of Bi_2WO_6 films prepared with different calcination temperatures

(a) 400 $^{\circ}\text{C}$; (b) 450 $^{\circ}\text{C}$; (c) 500 $^{\circ}\text{C}$; (d) 550 $^{\circ}\text{C}$;
(e) Bi_2WO_6 powder, calcined at 500 $^{\circ}\text{C}$

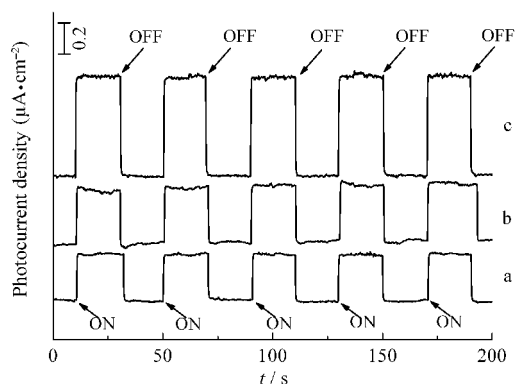


图4 不同煅烧温度 Bi_2WO_6 薄膜在可见光照射下的光电流响应曲线

Fig.4 Photocurrent generation from the Bi_2WO_6 films prepared with different calcination temperatures

(a) 550 °C; (b) 450 °C; (c) 500 °C

(262)晶面所对应的衍射峰明显增强, 其它衍射峰均削弱, 说明 Bi_2WO_6 薄膜沿(131)晶面趋向生长.

2.2 Bi_2WO_6 薄膜的光电化学性能

以 ITO/ Bi_2WO_6 为工作电极, I/I_3^- 的碳酸丙稀酯溶液为电解液, 铂片为对电极, 组装成光电池器件. 图4为不同煅烧温度 Bi_2WO_6 薄膜在可见光照射下 ($\lambda > 400 \text{ nm}$, $200 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的光电流响应曲线. 400 °C 煅烧得到的薄膜, 由于没有形成 Bi_2WO_6 晶相(图2、3), 没有光电流产生, 因此没有给出光电流响应曲线. 450、500、550 °C 煅烧得到的薄膜, 均具有很好的 Bi_2WO_6 晶相, 在可见光照射下能产生较强的光电流. 光电流的大小与煅烧温度呈非线性关系, 500 °C 煅烧的薄膜光电流最强, 这与不同煅烧温度下生成的 Bi_2WO_6 薄膜的结构有关.

光电流的产生与光照强度密切相关, 图5为 Bi_2WO_6 薄膜光电流与光强的关系. 在光强为 10–200 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 范围内, 光电流与光强具有很好的线性关系^[17–18], 随着光强的增大, 光电流线性增大, 说明 ITO/ Bi_2WO_6 薄膜光电极的光电流在该光强范围内还没有达到饱和.

图6为不同煅烧温度薄膜在可见光照射下 ($\lambda > 400 \text{ nm}$, $200 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的光电流和单色光转换效率 (IPCE) 响应曲线. 光电流大小的变化趋势与 Bi_2WO_6 的吸收光谱基本一致, 光电流工作光谱的截止波长比吸收光谱的截止波长偏小. 这可能有两方面原因: 一是长波光光子能量低, 激发 Bi_2WO_6 产生光电子容易复合, 光电流较小, 检测不灵敏; 二是 Bi_2WO_6 的吸收光谱实验中存在散射. 光电转换量子产率也

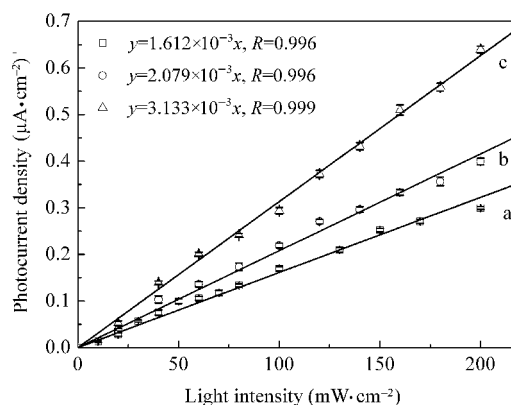


图5 不同煅烧温度 Bi_2WO_6 薄膜在可见光照射下光电流与光强度的关系

Fig.5 Effects of light intensity on the photocurrent of Bi_2WO_6 films prepared with different calcination temperatures

(a) 550 °C; (b) 450 °C; (c) 500 °C

与照射光的波长有关, 随波长的减小, 量子效率增大, 但总体来看, 量子效率较小(均小于 0.12). 造成光电转换量子效率低的原因主要有以下两个. (1) 光吸收率低. Bi_2WO_6 薄膜的厚度非常薄, 光的吸收率

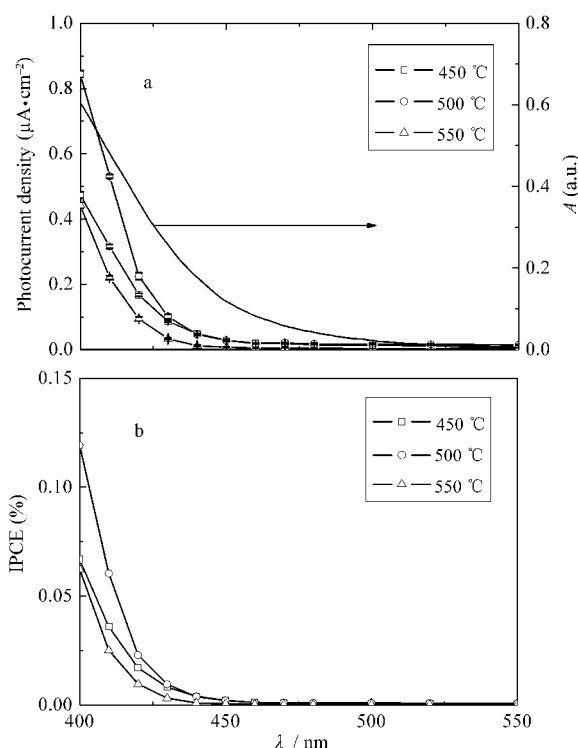


图6 不同煅烧温度 Bi_2WO_6 薄膜的光电流(a)和 IPCE(b) 作用曲线

Fig.6 Photocurrent UV-Vis absorption spectra (a) and IPCE (b) action curves of Bi_2WO_6 films prepared with different calcination temperatures

较低,而且随着光波长的增大,光的穿透力增强,透过率增加,吸光率降低,造成随着照射光波长的增大,光电转换量子效率降低。(2)光生电子的复合率高。 Bi_2WO_6 薄膜光电极的光电子复合途径大体包括以下几种可能, Bi_2WO_6 薄膜中的晶体缺陷复合、 Bi_2WO_6 薄膜/电解液界面光电子复合、ITO 电极/电解液界面光电子复合。

不同煅烧温度得到的薄膜光电流和光电转换量子效率的差别可以从光吸收和光生电子的复合途径角度来分析。低温(450 °C)煅烧得到的薄膜, Bi_2WO_6 结晶相对较差,晶体表面和内部缺陷较多,在光的照射下,光生电子的缺陷复合起主导作用,光电流较小,光电转换量子效率较低;高温(550 °C)煅烧得到的薄膜,颗粒结晶更完善,但由于颗粒长大,同时颗粒之间的间隙增大,ITO 电极/电解液界面光电子复合几率增大,颗粒间隙的光透过率增大,使薄膜整体吸光率减小,从而造成光电流减弱,光电转换量子效率减小。与 450 °C 的薄膜相比,550 °C 的薄膜的颗粒间隙对光电转换效率的影响超过了结晶的影响,所以导致 550 °C 薄膜的光电转换效率反而比 450 °C 薄膜的光电转换效率低。对于 500 °C 煅烧得到的薄膜,即能使 Bi_2WO_6 结晶颗粒的缺陷减少,又可以避免由于颗粒生长过快造成颗粒间隙增大,因此,500 °C 煅烧得到的薄膜光电极光电流最强,光电转换效率最高。

综合以上分析,对于 ITO/ Bi_2WO_6 薄膜光电极,要得到大的光电流和高的光电转换效率,可以通过控制薄膜的结构,促进 Bi_2WO_6 结晶完善,减少晶体缺陷,并抑制颗粒的快速生长来实现。另外,对 Bi_2WO_6 薄膜光电极进行反复多次实验,光电流基本保持不变,说明电极的光稳定性较好。

3 结 论

以非晶态配合物为前驱体,采用提拉法在 ITO

导电玻璃表面制备了 Bi_2WO_6 薄膜,薄膜的结构可以通过改变煅烧温度来控制。该 ITO/ Bi_2WO_6 薄膜电极具有可见光响应,在可见光照射下可以产生光电流,光电极的光电流强度和光电转换量子效率受 Bi_2WO_6 薄膜结构的影响,通过控制薄膜的制备条件,可以提高薄膜光电极的光电转换量子效率。

References

- 1 Tryk, D. A.; Fujishima, A.; Honda, K. *Electrochim. Acta*, **2000**, **45**: 2363
- 2 Ingler Jr., W. B.; Baltrus, J. P.; Khan, S. U. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**: 10238
- 3 Sakai, N.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**: 5851
- 4 Torimoto, T.; Nagakubo, S.; Nishizawa, M.; Yoneyama, H. *Langmuir*, **1998**, **14**: 7077
- 5 Wang, H.; Lindgren, T.; He, J.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 5686
- 6 Khan, S. U. M.; Akikusa, J. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**: 7184
- 7 Kudo, A.; Hijii, S. *Chem. Lett.*, **1999**, **(10)**: 1103
- 8 Tang, J. W.; Zou, Z. G.; Ye, J. H. *Catal. Lett.*, **2004**, **92**: 53
- 9 Zhang, C.; Zhu, Y. F. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**: 3537
- 10 Fu, H. B.; Pan, C. S.; Yao, W. Q.; Zhu, Y. F. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 22432
- 11 Zhang, S. C.; Zhang, C.; Man, Y.; Zhu, Y. F. *J. Solid State Chem.*, **2006**, **179**(1): 62
- 12 Yu, J. G.; Xiong, J. F.; Cheng, B.; Yu, Y.; Wang, J. B. *J. Solid State Chem.*, **2005**, **178**(6): 1968
- 13 Hamada, M.; Tabata, H.; Kawai, T. *Thin Solid Films*, **1997**, **306**: 6
- 14 Ishikawa, K.; Watanabe, T.; Funakubo, H. *Thin Solid Films*, **2001**, **392**: 128
- 15 Choy, J. H.; Kim, Y. I.; Kim, B. W.; Campet, G.; Portier, J.; Huong, P. V. *J. Solid State Chem.*, **1999**, **142**: 368
- 16 Vigreux, C.; Binet, L.; Gourier, D. *J. Solid State Chem.*, **2001**, **157**: 94
- 17 Donoan, K. J.; Sudiwala, R. V.; Wilson, E. G. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1991**, **194**: 337
- 18 Pejova, B.; Tanusevskib, A.; Grozdanov, I. *J. Solid State Chem.*, **2005**, **178**: 1786