

镍修饰 WO_3 膜光电化学氧化水的研究

李 振^{1,2}, 吕功煊^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 在强碱性溶液中低电压低电流条件下在 W 基底上经阳极氧化得到致密 WO_3 层, 而后在酸性条件下在 WO_3 表面经光辅助电化学还原沉积镍, 所获得的复合电极具有优异的光电化学氧化水的活性和稳定性. SEM, EDX, XPS 和 TEM 等表征表明复合电极中具有体心立方结构的 W 基底经阳极氧化形成了具有单斜结构的 WO_3 层, 表面修饰的镍物种以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 形式存在. 光电化学实验表明 WO_3 层对可见光具有良好的光响应, 表面修饰镍后, 光电氧化水的起始电位显著降低, 电极的稳定性也得以提高.

关键词: 光电分解水; WO_3 ; 镍修饰; 复合电极

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

近年来, 光电催化分解水已经成为催化领域的热点问题^[1-8], 氧化钨具有特殊的光电性能, 已经在很多方面得到了应用, 如电致变色器件^[9-10], 气体传感器^[11-13], 光降解催化剂^[14-15]等. WO_3 的带隙宽度大约为 2.70 eV, 对可见光有很好的响应, 且在水溶液中具有较好的热化学稳定性, 其价带电位为 3.5 eV (vs NHE), 比理论水分解产氧电位 1.23 eV (vs NHE) 高出 2.27 eV, 适合作为光电催化分解水的阳极材料, 因此作为光阳极材料, WO_3 受到了极大的关注^[16-18].

合成高效层状 WO_3 的方法已经有很多文献报导, 如电化学阳极氧化^[19-20], 水热法^[21-23], 溶胶凝胶法^[24-25], 原子层沉积法^[26]等. 其中电化学阳极氧化反应条件易控制、较容易形成特殊形貌和结构的 WO_3 , 多用于制备纳米多孔电极. 纳米多孔电极由于其具有二维或三维网状结构, 能够利用多次反射和散射增加光吸收, 使得吸光效率明显增高^[27]. 纳米多孔电极还具有大的比表面积, 大的比表面积可以增大电极与电解液接触面积, 从而增大电荷传输效率^[28]. 多孔结构还可以为电极表面提供更多的活性位点, 促进光电催化分解水的进行^[29-30]. 已有的研究表明, 在 NaF 溶液中恒压条件下通过自组

装可形成均匀纳米孔的 WO_3 膜^[31], 在 F 离子溶液中恒流条件下可形成 WO_3 纳米管^[32]. 为进一步提高电极的稳定性, 可在电极表面修饰具有催化功能的金属或过渡金属. 最近 Michael 等^[33]通过电化学沉积在单晶 Si 表面形成镍保护层, 使得其在碱性条件下寿命大幅度延长, 此时, 镍物种还可以作为光分解水产氢的活性位点. 这种方法不仅显著提高光电催化电极的稳定性, 同时又为催化反应提供了反应活性位.

通过控制阳极氧化过程在 W 基底上构造了不同致密程度的 WO_3 氧化膜, 而后再在其表面经电化学还原修饰镍. 所获得的复合电极既有优异的电催化和光电催化水分解的性能, 表面修饰镍后, 表面水分解产氧的起始电位向低电压移动. 文中还通过 EDX、SEM、XPS、TEM 等手段对电极表面的形貌、结构和物种进行了分析.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用 W 片厚度 0.5 mm, 纯度 99.9%, K_2SO_4 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、 H_2SO_4 、乙醇、甲醇、丙酮等均为分析纯, 分子量为 600 的聚乙二醇为化学纯, 使用前未做进一步处理. X 射线光电

收稿日期: 2014-06-04; 修回日期: 2014-07-10.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2013CB632404, 2012AA051501); 国家自然科学基金 (21373245, 21173242); 甘肃省科技支撑计划项目 (1304FKCA085).

作者简介: 李振 (1988-), 男, 在读硕士; 研究方向: 光电催化分解水.

* 通讯联系人, Tel: (0931) 4968178; E-mail: gxlx@lzb.ac.cn.

子能谱(XPS)表征采用 Thermo Fisher Scientific 公司的 ESCALAB 250Xi 型能谱仪, Al 靶 $K\alpha$ 为 X 射线辐射源, 以 C 1s 结合能(284.7 eV)为内标校正其它元素的结合能; 高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)表征在 Tecnai F-30FEG 型高分辨透射电镜上进行(FEI 公司, 美国), 加速电压为 300 kV; 形貌表征在场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM)上进行; W 片的电化学抛光在恒压直流电源上进行; 光源为氙灯。

1.2 电极制备

先将钨片切割成 10 mm×20 mm 的长方形片状, 然后在甲醇和浓硫酸混合溶液中(体积比 7 : 1) 20 V 恒压条件下以碳棒电极为对电极进行电化学抛光 90 s, 制得 W 片电极, 将其在乙醇和丙酮(体积比 1 : 1)溶液中超声 10 min, 然后用超纯水清洗 2 ~ 3 次, 晾干备用。将干净的 W 片电极在 500 °C 条件下退火处理 10 min 或 20 min, 制得焙烧的 WO_3 电极。在 pH=14 的 0.5 mol/L K_2SO_4 水溶液中, 以 W 片为工作电极, Pt 片电极为对电极, 甘汞电极为参比电极, 施加-0.4 V 电压进行阳极氧化, 制得表面覆

盖 WO_3 膜电极。再在 pH = 1 的 0.1 mol/L $Ni(NO_3)_2$ 和 0.1 mol/L 相对分子量为 600 的聚乙二醇水溶液中以 WO_3 或 W 电极为工作电极, Pt 为对电极, 甘汞电极为参比电极, 施加-0.8 V 电压, 氙灯直接光照(电流调节为 20 A), 采用光辅助电沉积的方法进行电极镀镍。

2 结果与讨论

2.1 WO_3 电极的形貌分析

为了获得不同致密程度的 WO_3 氧化物膜, 我们研究氧化时间对电极表面 WO_3 膜织构的影响, 通过控制氧化时间在 W 基底上获得了不同的 WO_3 氧化物膜。先将 W 基底在给定的电压和电流条件下经过不同时间处理后, 再对样品进行 SEM 分析, 结果如图 1 所示。结果表明, 基底 W 的表面呈现致密的 W 原子堆积, 呈阶梯状, 反映出切割的断面。经过阳极氧化后, 表面形成了致密 WO_3 膜(图 1b), 经表面修饰镍之后, 表面被镍物种覆盖。随着镍修饰过程的延续, 表面形成部分岛状的镍物种团簇, 其直径约为 10 nm。

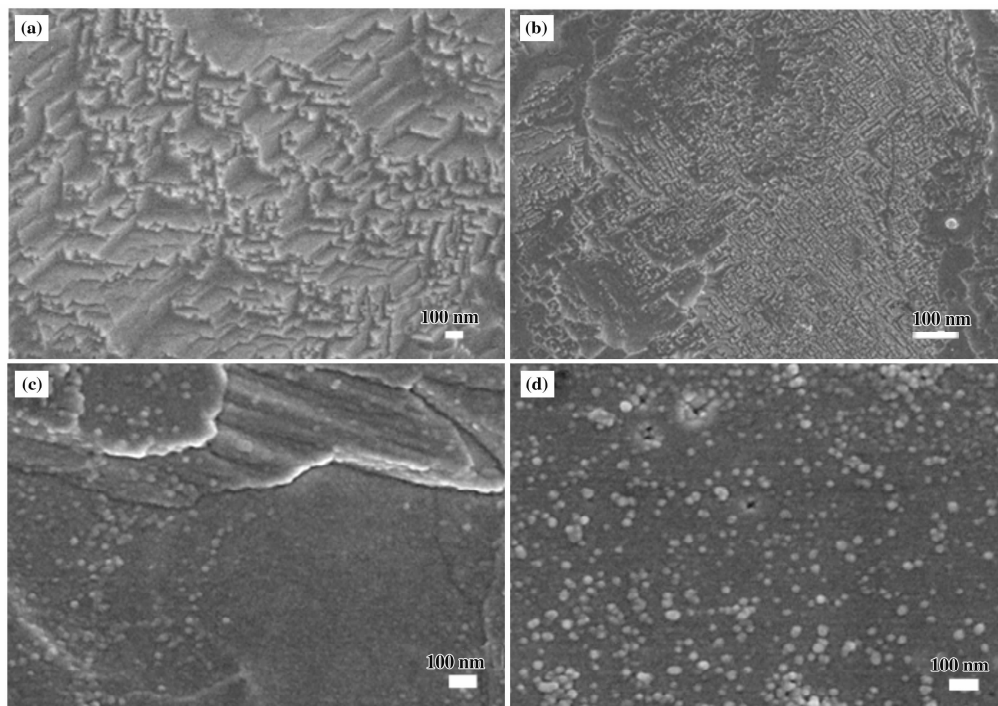


图 1 样品的 SEM 表征: (a) 为 W 片; (b) 为 W 片氧化 5 min; (c) 为 W 片氧化 5 min 镀镍 1 min; (d) 为 W 片氧化 5 min 镀镍 5 min

Fig. 1 SEM image of the samples: (a) Tungsten sheet; (b) Tungsten sheet oxidized 5 min; (c) Tungsten sheet oxidized for 5 min and nickel plated for 1 min; (d) Tungsten sheet oxidized and nickel plated for 5 min, respectively.

为进一步确定电极表面物种的织构特征, 我们对电极表面的物种进行了 EDX 分析, 结果如图 2a 所示. 结果表明, 电极表面主要由 W、Ni 元素组成, Cu 是样品分析时支撑网的信号. 这表明经过电化学修饰, 成功地在 WO₃ 表面构造了镍物种的团簇. 为进一步了解表面团簇的结构信息, 我们还对电极表面进行了高分辨 TEM 分析, 结果如图 2b 所

示. 图中清晰地显示了电极表面的特征晶格条纹, 晶面间距为 0.27、0.22 nm 分别对应单斜晶型 WO₃ 的 (110) 晶面和体心立方 W 的 (110) 晶面 (如图 2e 所示). 另外, 高分辨 TEM 还显示出晶面间距为 0.23 nm 的条纹, 对应 Ni(OH)₂ 的 (011) 晶面. 表明在电极表面的镍物种是以氢氧化物形式存在.

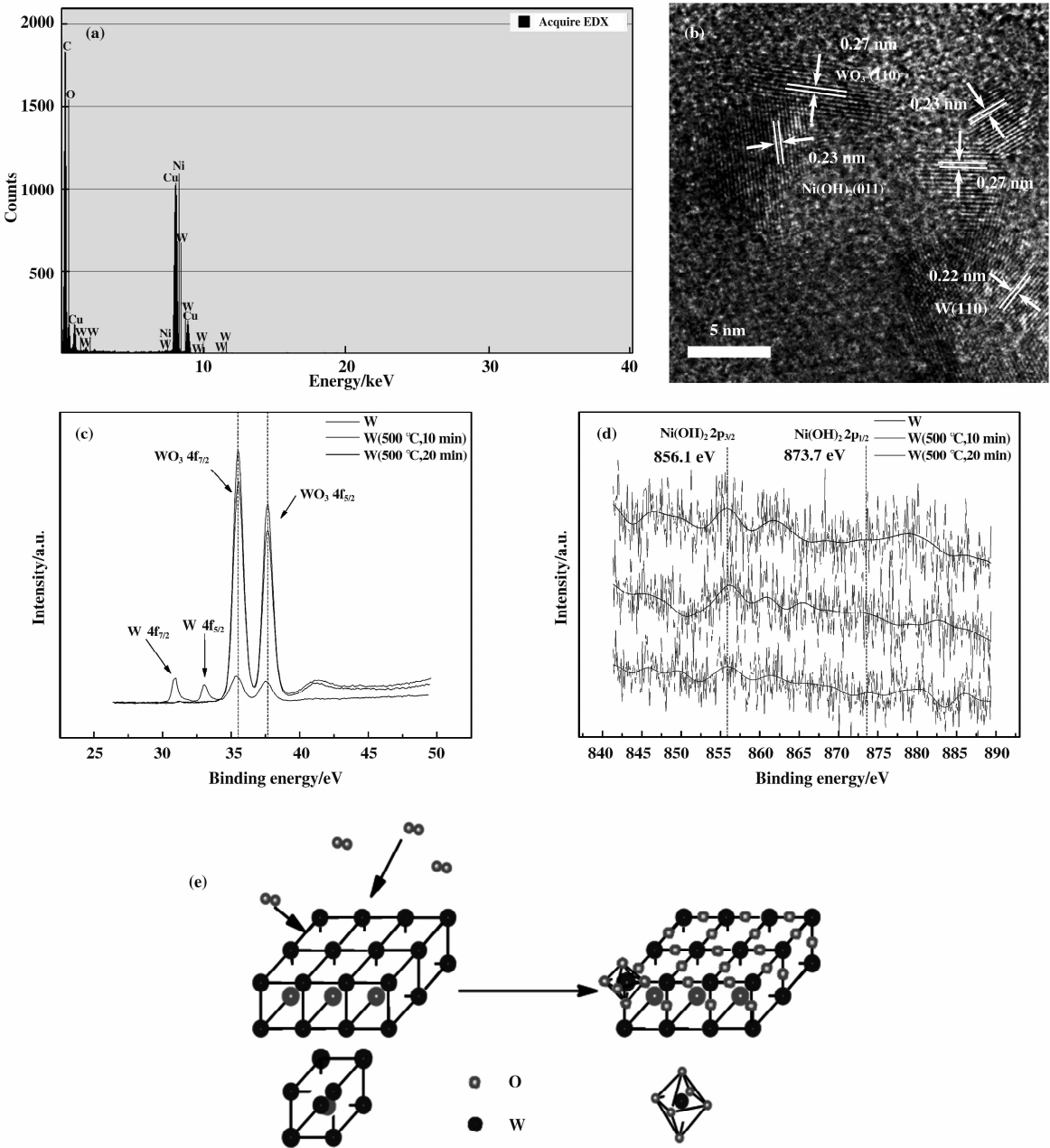


图 2(a)、(b)为 W 片电极氧化 5 min 镀镍 5 min 的 EDX、TEM 表征; (c)、(d)为 W 片阳极氧化 5 min、500 °C 焙烧 10 min 和 20 min, 然后镀镍 5 min 的 XPS 表征, (e)W 电极阳极氧化生成 WO₃ 电极示意图

Fig. 2 (a)EDX image of tungsten sheet oxidized and nickel plated for 5 min, respectively; (b)TEM image of tungsten sheet oxidized and nickel plated for 5 min, respectively; (c), (d) XPS spectrum of the samples; (e) schematic spectra of W electrode anodic oxidation

为进一步确定电极表面物种的化学状态,我们对电极表面进行了 XPS 分析,结果如图 2c 和 2d 所示. 从图 2c 的结果可以确定,表层 W 的化学状态为 WO_3 ,而图 2d 的结果表明修饰到电极表面的镍物种是以氢氧化物的状态存在.

2.2 不同处理条件的复合电极电化学性能研究

为研究不同电极表面物种对电极性能的影响,我们首先比较了未处理的 W 电极和经过阳极氧化处理的电极的循环伏安特征,结果如图 3 所示.

图 3 结果表明,未经处理的 W 电极与经过阳极氧化处理的电极均表现出显著的水氧化特征. 未经阳极氧化的电极其水氧化的起始电位位于 -0.34 V . 经过阳极氧化的电极水氧化的起始电位明显向正的方向移动(如图 3 中插图 a_1),随着阳极氧化时间的增长,水氧化的起始电位位移至 -0.27 V ,表明阳极氧化后生成的 WO_3 膜上水氧化的势垒增加. 可能的原因是随 WO_3 的厚度变大,电荷传递的势垒增大.

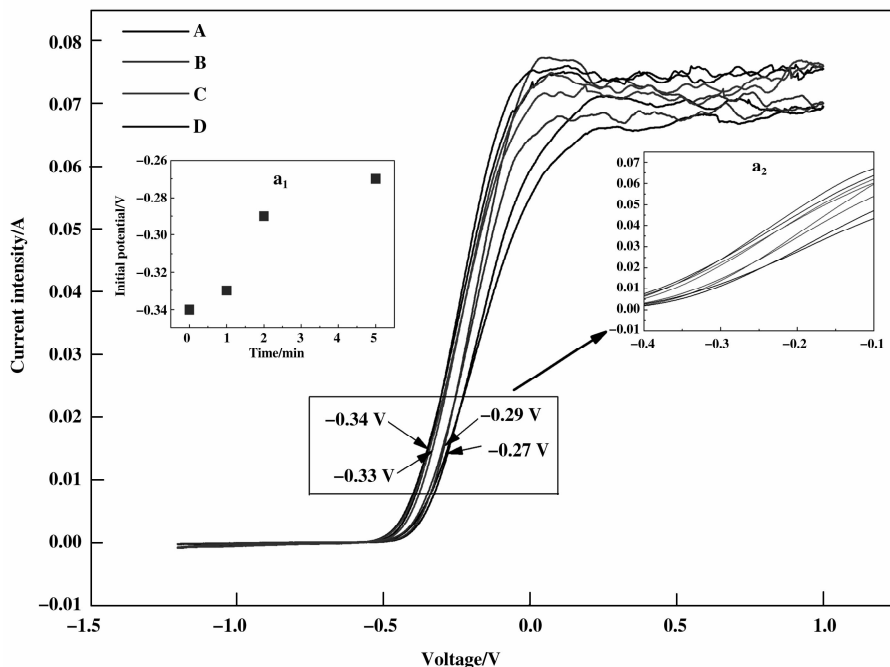


图 3 W 的氧化时间对起始电位的影响(A、B、C、D 分别对应阳极氧化 5 min、2 min、1 min 和未经阳极氧化的电极,插图 a_1 为起始电位随氧化时间变化图,插图 a_2 为部分循环伏安放大图,循环伏安的扫描速度为 5 mV/s)

Fig. 3 Effect of oxidation time on initial potential (A, B, C, D corresponding to anodic oxidation for 5 min, 2 min, 1 min and 0 min, respectively, a_1 is the illustration of time-initial potential, a_2 is the illustration of an enlarged view of part of the cyclic voltammetry, cyclic voltammetry scanning speed of 5 mV/s).

对表面负载 Ni 后的电极的电化学测试结果如图 4a 所示,表面修饰 Ni 后水氧化的起始电位发生一定程度的负移,电镀时间 1、2、5 min 复合电极的起始电位向负的方向位移大约 10、20、30 mV(如图 4a 中插图 a_1). 这表明电极表面修饰 Ni 之后水氧化的势垒有一定程度的降低,即降低了电极表面反应的过电位. 镀镍不仅使得 WO_3 电极起始电位向负方向移动,而且对电极在碱性的稳定性提高也有促进作用. 图 4b 中没有镀镍的 WO_3 电极在 200 s

以后开始逐渐向正电压方向移动,350 s 以后变化明显,而镀镍的 WO_3 电极在 400 s 内基本没有变化. 图 4c 中镀镍 WO_3 电极的腐蚀电流明显比未镀镍 WO_3 电极要低,而且其腐蚀电位也比未镀镍 WO_3 电极要正,这也说明了 WO_3 电极镀镍之后其耐腐蚀性有一定的提高.

2.3 WO_3 复合电极的光电化学性能研究

为考察复合电极的光电化学和光电催化水氧化的性能,我们比较了不同条件下制备的电极在光照

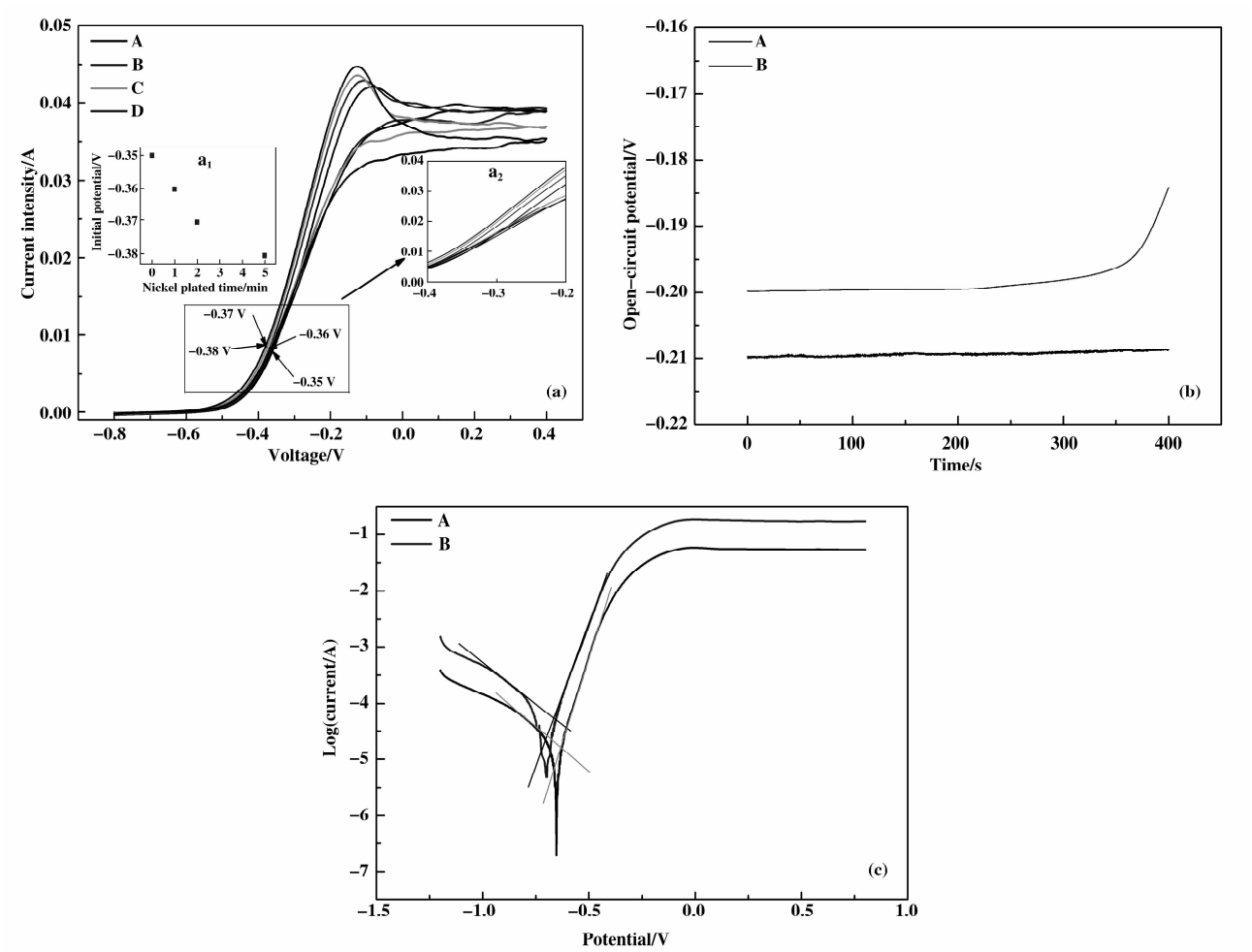


图 4 (a) 电镀时间对 WO₃ 电极起始电位的影响 (A、B、C、D 分别对应阳极氧化 5 min 镀镍 5 min、2 min、1 min 和未镀镍的电极, 插图 a₁ 为起始电位随镀镍时间变化图, 插图 a₂ 为部分循环伏安放大图, 循环伏安的扫描速度 5 mV/s); (b)、(c) 分别为 WO₃ 电极的开路电压和塔菲尔曲线 (A、B 分别对应阳极氧化 5 min 镀镍 5 min 和未镀镍的电极)

Fig. 4 Effect of nickel-plated time on initial potential of tungsten trioxide (A, B, C, D corresponding to anodic oxidation for 5 min, 2 min, 1 min and 0 min, respectively, a₁ is the illustration of time-initial potential, a₂ is the illustration of an enlarged view of part of the cyclic voltammetry, cyclic voltammetry scanning speed of 5 mV/s), (b) open-circuit voltage of WO₃ electrode (A, B corresponding to anodic oxidation for 5 min and 0 min, respectively), (c) Tafel curve of WO₃ electrode and nickel-modified WO₃ electrode (A, B corresponding to anodic oxidation for 5 min and 0 min, respectively).

和暗态条件下的光电流和循环伏安特征, 结果如图 5 所示. 从图 5a 可以看出, 未经阳极氧化的电极没有光电化学特征, 而经过阳极氧化在复合电极表面形成 WO₃ 膜之后, 出现了显著的光电流, 而且如果在电极表面进一步修饰 Ni, 其光电流还会进一步增加. 从图 5b 可以看出, 复合电极的光电流和暗态电流都随着电压增加而增大, 阳极氧化的电极对光有明显的响应, 未经阳极氧化的电极则对光的响应

比较弱, 镍修饰之后的阳极氧化复合电极电流强度进一步增大, 这与图 5a 的结果一致, 表明复合电极水的氧化能力提高, Ni(OH)₂ 对水的氧化有一定的催化作用. 镍修饰 WO₃ 膜对分解水的机理如图 5c 所示, 在外加电压条件下, 光照射 WO₃ 膜电极产生空穴-电子对, 电子迁移到 Pt 电极上进行还原反应产氢, 空穴迁移到 WO₃ 膜表面的 Ni(OH)₂ 上进行氧化反应产氧.

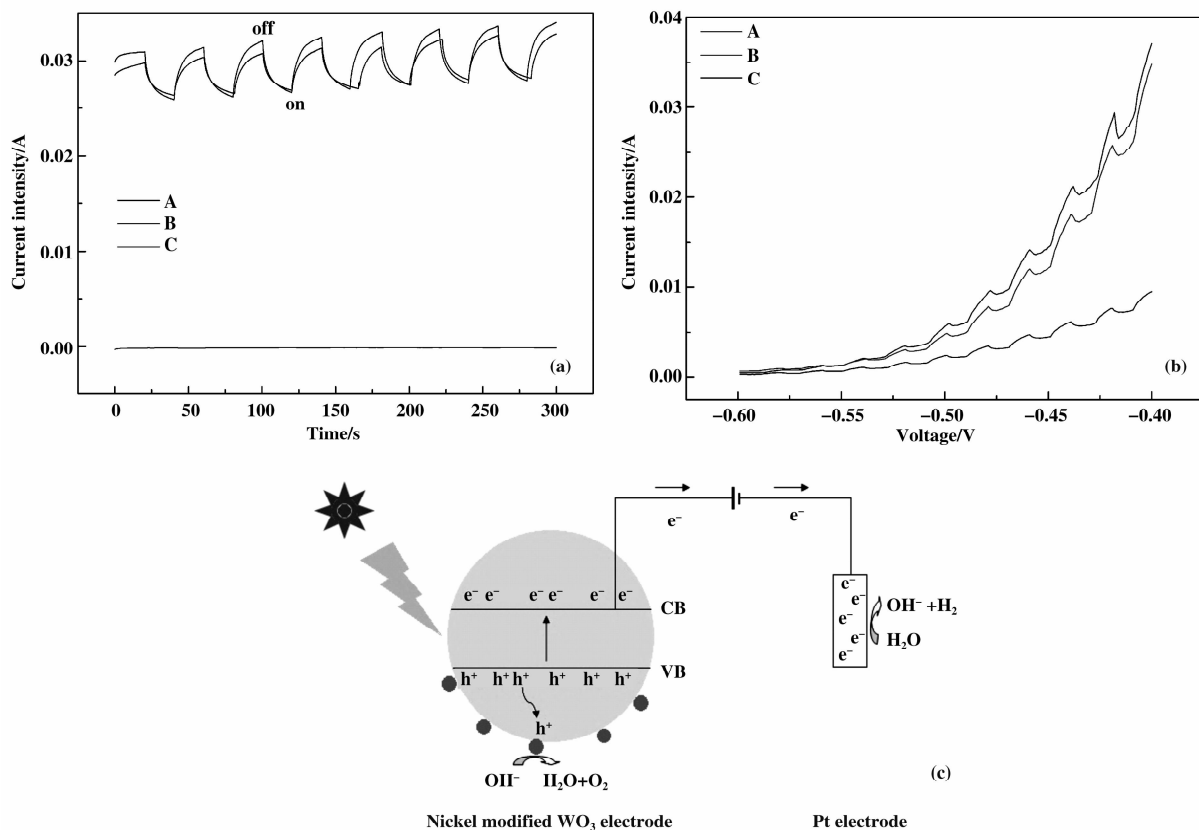


图 5(a)瞬态光电流图(A 为阳极氧化 5 min 镀镍 5 min 的电极, B 为阳极氧化 5 min 的电极, C 为未阳极氧化的电极), (b)变化电压光电流图(A 为阳极氧化 5 min 镀镍 5 min 的电极, B 为阳极氧化 5 min 的电极, C 为未阳极氧化的电极), (c)镍修饰 WO_3 膜分解水机理图

Fig. 5 (a), (b) photocurrent curves (C, B, A corresponding to tungsten sheet, tungsten sheet oxidized 5 min, tungsten sheet oxidized 5 min and nickel-plated 5 min, respectively) (c) diagram of mechanism of water splitting.

3 结论

通过低电压低电流对 W 片电极进行阳极氧化, 形成了一层致密 WO_3 氧化膜, 其对可见光有明显的光响应. 在 WO_3 电极表面采用光辅助电沉积的方法镀镍, 结果表明不仅使得 WO_3 电极表面反应起始电位向低电压迁移, 而且也能对电极起到保护作用. 经 SEM、EDX、XPS、TEM 等分析表明, 体心立方的 W 片通过阳极氧化形成单斜晶型的 WO_3 , 镀镍过程是在电极表面形成颗粒状的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

参考文献:

[1] Peng Shao-qin (彭绍琴), Liu Xiao-yan (刘晓燕), Li Yue-xiang (李越湘), *et al.* Preparation of CdS-Pt/TiO_2 composite and the properties for splitting sea water into hydrogen under visible light irradiation (复合光催化剂 CdS-Pt/TiO_2 制备及可见光光解海水制氢性能) [J].

J Mol Catal (China) (分子催化), 2013, **27**(5): 459–466.

[2] Hu Jin-shan (胡金山), Wang Huan (王欢), Liu Li (刘利), *et al.* Preparation of highly efficient Ag@AgBr plasmonic photocatalyst and its photocatalytic performance under visible light (高效 Ag@AgBr 等离子体光催化剂的制备及可见光活性研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 452–458.

[3] Li Fen-fen (李芬芬), Wang Zheng (王征), Yang Cheng (杨成), *et al.* Preparation of Cu/S-TiO_2 photocatalysts and their catalytic activities under visible light (Cu/S-TiO_2 光催化剂的制备及其可见光催化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(2): 174–183.

[4] Cai Li (蔡莉), Zhang Shu (张姝). Preparation, characterization and photo-catalytic activities of N-TiO_2 with urea as nitrogen source (尿素为氮源 N-TiO_2 的制备、表征及光催化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催

- 化), 2012, **26**(2): 184–194.
- [5] An Wei-jia(安伟佳), Cui Wen-quan(崔文权), Liu Li(刘利), *et al.* 卤氧化铋光催化剂的复合改性[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 483–492.
- [6] Sun Jing(孙婧), Jiang Wen-jian(蒋文建), Zhang Gui-qin(张桂琴), *et al.* Preparation of Zn and N co-doped TiO_2 photo-catalyst with microwave irradiation in ionic liquid and microwave strengthen photo-catalytic activity (微波助离子液体中锌和氮共掺杂 TiO_2 催化剂的制备及微波强化光催化活性) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 566–574.
- [7] Li Xin-yu(李新玉), Fang Yan-fen(方艳芬), Huang Ying-ping(黄应平), *et al.* Preparation of Fe doped BiOBr using different bromine source and visible-light photocatalytic activity(不同溴源制备铁掺杂 BiOBr 及其可见光光催化活性研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 575–584.
- [8] Cai Li(蔡莉), Zhang Shu(张姝), Bi Jian(毕剑), *et al.* Leaf as a template for reticular TiO_2 and Fe_x/TiO_2 : synthesis, characterization and photo-catalytic activities (树叶为模板制备网状 TiO_2 和 Fe_x/TiO_2 及光催化活性研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(4): 347–355.
- [9] Aliev A E, Shin H W. Nanostructured materials for electrochromic devices [J]. *Solid State Ionics*, 2002, **154/155**: 425–431.
- [10] Ozkan E, Lee S H, Deb S K, *et al.* Electrochromic and optical properties of mesoporous tungsten oxide films [J]. *Solid State Ionics*, 2002, **149**(1/2): 139–146.
- [11] Chung Y K, Kim M H, Um W S, *et al.* Gas sensing properties of WO_3 thick film for NO_2 gas dependent on process condition [J]. *Sensor and Actuators B: Chemical*, 1999, **60**(1): 49–56.
- [12] Sun H T, Cantalini C, Pelino M. NO_2 sensitivity of WO_3 thin film obtained by high vacuum thermal evaporation [J]. *Sensor and Actuators B: Chemical*, 1996, **31**(1/2): 81–87.
- [13] Tong M S, Dai G R, Gao D S. WO_3 thin film prepared by PECVD technique and its gas sensing properties to NO_2 [J]. *Journal of Materials Science*, 2001, **36**(10): 2535–2538.
- [14] Butler M A, Nasby R D, Quinn R K, *et al.* Tungsten trioxide as an electrode for photoelectrolysis of water [J]. *Solid State Commun*, 1976, **19**(10): 1011–1014.
- [15] Wang Ying-jun(汪颖军), Li Yan(李言), Suo Yan-hua(所艳华), *et al.* Effect of crystallization of zirconium hydroxide on the structure and isomerization performance for n-heptane hydroisomerization of $\text{Ni-WO}_3/\text{ZrO}_2$ (载体的晶化对 $\text{Ni-WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂结构及催化正庚烷异构化活性的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(2): 169–173.
- [16] Law M, Greene L E, Yang P, *et al.* Nanowire dye-sensitized solar cells [J]. *Nature Materials*, 2005, **4**(6): 455–459.
- [17] Qin D, Tao C, Grimes C A, *et al.* Dense layers of vertically oriented WO_3 crystals as anodes for photoelectrochemical water oxidation [J]. *Chem Commun*, 2012, **48**: 729–731.
- [18] Seabold J A, Choi K. Effect of a cobalt-based oxygen evolution catalyst on the stability and the selectivity of photo-oxidation reactions of WO_3 photoanode [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, **23**(5): 1105–1112.
- [19] Tsuchiya H, Macak J M, Schmuki P, *et al.* Self-organized porous WO_3 formed in NaF electrolytes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, **7**(3): 295–298.
- [20] Mukherjee N, Paulose M, Grimes C A, *et al.* Fabrication of nanoporous tungsten oxide by galvanostatic anodization [J]. *Journal of Materials Research*, 2003, **18**(10): 2296–2299.
- [21] Jiao Z H, Wang J M, Demir H V, *et al.* Morphology-tailored synthesis of tungsten trioxide (hydrate) thin films and their photocatalytic properties [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3**(2): 229–236.
- [22] Amano F, Li D, Ohtani B. Fabrication and photoelectrochemical property of tungsten (VI) oxide films with a flake-wall structure [J]. *Chem Commun*, 2010, **46**: 2769–2771.
- [23] Su J, Feng X, Grimes C A. Vertically aligned WO_3 nanowire arrays grown directly on transparent conduction oxide coated glass: synthesis and photoelectrochemical properties [J]. *Nano Letters*, 2011, **11**(1): 203–208.
- [24] Santato C, Odziemkowski M, Augustynski J, *et al.* Crystallographically oriented mesoporous WO_3 films: synthesis, characterization, and applications [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**(43): 10639–10649.
- [25] Kim J K, Shin K, Park J H, *et al.* Synthesis of transparent mesoporous tungsten trioxide films with enhanced photoelectrochemical response: application to unassisted solar water splitting [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**: 1465–1470.
- [26] Liu R, Lin Y, Wang D, *et al.* Water splitting by tung-

- sten oxide prepared by atomic layer deposition and decorated with an oxygen-evolving catalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**(2): 499–502.
- [27] Marin F, Iranzo, Vanmaekelbergh D, *et al.* Greatly enhanced sub-bandgap photocurrent in porous GaP photoanodes [J]. *Electrochem Soc*, 1996, **143**(3): 1137–1142.
- [28] Li W Z, Li J, Wang X, *et al.* Visible light photoelectrochemical responsiveness of self-organized nanoporous WO₃ films [J]. *Electrochim Acta*, 2010, **56**(1): 620–625.
- [29] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis [J]. *Photoch Photobio C*, 2000, **1**(1): 1–21.
- [30] Heller A. Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films [J]. *Accounts Chem Res*, 1995, **28**(12): 503–508.
- [31] Hahn R, Macak J M, Schmuki P. Rapid anodic growth of TiO₂ and WO₃ nanotubes in fluoride free electrolytes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**: 947–952.
- [32] Tsuchiya H, Schmuki P. Self-organized porous WO₃ formed in NaF electrolytes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, **7**: 295–298.
- [33] Michael J. Kenney, Dai H J. High-performance silicon photoanodes passivated with ultrathin nickel films for water oxidation [J]. *Science*, 2013, **342**: 836–840.

The Study of Photoelectric Chemical Oxidation of Water by Nickel-modified WO₃ Film

LI Zhen^{1, 2}, LV Gong-xuan^{1*}

- (1. *State key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Dense film of tungsten trioxide was formed by the anodizing at low voltage and low current in strong alkali solution, and then nickel was deposited on the tungsten trioxide by light assisted electrochemical deposition in acidic solution. The electrodes were characterized by SEM, EDX, XPS, TEM technologies. The results showed that body-centered cubic structural tungsten substance changed into monoclinic structural tungsten trioxide, and nickel was existed in the form of Ni(OH)₂. Electrochemical tests indicated that the tungsten trioxide enhanced the absorption of electrode to visible light obviously and led to initial potential migrating to the positive direction with the extension of oxidation time. Deposited nickel could not only reduce the potential of water oxidation over the electrode surface, but could also protect the film of tungsten trioxide from photo-corrosion. Moreover, Ni showed very weak effect on composite electrode light absorption.

Key words: photoelectric water spitting; tungsten trioxide; nickel modified; composite electrode