

# Effect of Temperature on Structures and Photoelectrochemical Properties of the Anodization Nanoporous WO<sub>3</sub> Films

Juan Xiao<sup>1</sup>, Jie Li<sup>1</sup>, Xuan Wang<sup>2</sup>, Wen-zhang Li<sup>1</sup>, Qi-yuan Chen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Resources Chemistry of Nonferrous Metals, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, P.R.China

<sup>2</sup>Shenyang Aluminum & Magnesium Engineering & Research Institute, Shenyang 110001, P.R.China  
Email: lijeliu@mail.csu.edu.cn

**Abstract:** Visible light-responsive WO<sub>3</sub> nanoporous films were prepared by anodization in neutral F--containing strong electrolytes, and the effect of anodic temperatures on the physical and photoelectrochemical properties of the WO<sub>3</sub> nanoporous films were described. The morphologies, structures and chemical composition of the anodization WO<sub>3</sub> films were investigated by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements. It turns out that nanoporous WO<sub>3</sub> films with regular porous, having an average pore diameter of 100nm, were formed, and after annealing the WO<sub>3</sub> films were single crystals oriented in the (002) direction. Moreover, the photoelectrochemical properties of WO<sub>3</sub> nanoporous films under different temperatures were measured by photocurrent density curves and impedance spectra using a 500W Xenon lamp (IO=100 mW/cm<sup>2</sup>). The photocurrent of WO<sub>3</sub> nanoporous film under the anodic temperature of 15°C was measured at 6.70 mA/cm<sup>2</sup>, which proved beneficial to photoelectrochemical performance.

**Keywords:** tungsten oxide; nanoporous films; anodization; photoelectrochemical properties

## 温度对阳极氧化法制备的纳米多孔 WO<sub>3</sub> 薄膜结构性质及光电化学性能的影响

肖娟<sup>1</sup>, 李洁<sup>1</sup>, 王旋<sup>2</sup>, 李文章<sup>1</sup>, 陈启元<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中南大学化学化工学院, 有色金属资源化学教育部重点实验室, 湖南长沙 410083;

<sup>2</sup>沈阳铝镁设计研究院, 辽宁沈阳 110001

Email: lijeliu@mail.csu.edu.cn

**摘要:** 本文采用阳极氧化法制备了 WO<sub>3</sub> 纳米多孔膜, 研究了温度对实验结果的影响。利用 X 射线衍射 (XRD)、场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、能量散射 X-射线光谱 (EDS) 和 X-射线光电子能谱 (XPS) 等检测方法对薄膜结构、形貌、组成等进行了表征, 结果表明阳极氧化所得材料为表面分布均匀的纳米多孔 WO<sub>3</sub>, 孔径大小在 100nm 左右, 薄膜煅烧后结晶度良好并沿 (002) 晶面优先生长。采用稳态光电流谱和电化学交流阻抗谱等方法研究了 WO<sub>3</sub> 纳米多孔膜在 500 W 氙灯 (IO=100 mW/cm<sup>2</sup>) 照射下的光电性质, 结果表明当温度为 15 °C 时阳极氧化后所得 WO<sub>3</sub> 纳米多孔膜的最大光电流为 6.70 mA/cm<sup>2</sup>, 光电转化效率最高。

**关键词:** 三氧化钨; 纳米多孔膜; 阳极氧化; 光电化学性能

WO<sub>3</sub> 是一种常见的半导体氧化物, 具有可逆变色

性、离子敏感性和很好的催化性能, 纳米多孔结构的薄膜比一般纳米薄膜具有较大比表面积和高效电子传输性质, 已成为现阶段光催化领域研究重点。WO<sub>3</sub> 的

\*基金项目: 教育部新世纪优秀人才资助计划 (NCET. 05. 0691)、湖南省重大科技计划项目 (2008SK1001) 资助

禁带宽度为 2.5eV, 理论上可吸收波长小于 500nm 的光, 辐射到地面的太阳光谱在该波段附近具有较大比例, 所以采用  $\text{WO}_3$  作为光催化剂, 有望可利用一部分太阳光能<sup>[1]</sup>。目前合成纳米  $\text{WO}_3$  薄膜有多种方法, 如溅射法、溶胶-凝胶法、电沉积法、物理气相沉积法、化学气相沉积法和阳极氧化法等。薄膜的形貌、晶型及性质与其制备方法和工艺条件密切相关。其中阳极氧化法具有反应过程温和、条件易于控制、所得材料形貌可控等优点<sup>[2-4]</sup>。

目前阳极氧化法已成功用于  $\text{TiO}_2$  纳米管的制备, 而用于制备  $\text{WO}_3$  纳米多孔薄膜也有一些研究。Mukherjee 等首次采用恒流阳极氧化法在草酸溶液中制备了  $\text{WO}_3$  纳米多孔薄膜, 但是难以得到结构规则的自组装纳米多孔<sup>[5]</sup>。Schmuke 等通过恒压阳极氧化法在含氟水溶液中制备了高度有序的  $\text{WO}_3$  纳米多孔膜<sup>[2-6-7]</sup>。Hahn 等通过阶跃加压方式在无氟电解质中成功制备了  $\text{WO}_3$  纳米多孔膜<sup>[8]</sup>, 说明阶跃加压有利于阳极击穿的实现。

纳米薄膜的微观结构和形貌对其光电性质有显著影响<sup>[9-15]</sup>, 如何通过改变实验条件制备出具有较大比表面积和显著活性的  $\text{WO}_3$  薄膜还有待进一步研究探讨。影响薄膜结构的因素主要有反应温度、电压大小、加压方法、电解质成分、时间等。本文采用一种简单的阳极氧化方法制备了自组装纳米多孔  $\text{WO}_3$  薄膜, 实验条件为采用中性  $\text{NaF}/\text{Na}_2\text{SO}_4$  强电解质<sup>[16]</sup>, 使用阶跃升压法将电压升到 50 V, 阳极氧化时间为 30 min, 并对材料在可见光下的电性能和响应性能进行了研究, 探讨了阳极氧化温度对材料形貌和光电化学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 薄膜制备

将钨片 (99.95% 纯度, Alfa Aesar) 先后经丙酮、异丙醇和甲醇超声洗涤 15 min, 然后用去离子水冲洗再用氮气吹干备用。采用两电极体系, 预处理过的钨片为工作电极, 铂电极为对电极, 在含有 0.5 wt.% NaF 的 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解质中阳极氧化 30min, 采用阶跃加压法使电压从开路电压一步升至所需电压 50 V, 所用电源为直流稳压电源(DH1719A-5, Dahua, China), 实验所得的电流密度由计算机软件直接记录。阳极氧化后所得材料经去离子水冲洗后再用氮气吹干, 然后以  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率升温至  $450^\circ\text{C}$  退火 3h。实验

中所用溶液均由分析纯和去离子水配制。

### 1.2 结构表征

所得材料通过 X-射线衍射 (XRD, D/max2250, 日本 Rigaku 公司) 检测  $\text{WO}_3$  纳米多孔膜的晶体结构, 采用 X-射线光电子能谱 (XPS, XSAM800, 英国 Kratos 公司) 检测  $\text{WO}_3$  光催化材料的表面化学组成及元素存在形态, 采用能量散射 X-射线光谱 (EDS, GENESIS 60S, 美国 EDAX 公司) 检测  $\text{WO}_3$  纳米多孔膜的元素组成和含量, 采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Sirion 200, 荷兰 FEI 公司) 观察实验获得的  $\text{WO}_3$  纳米多孔薄膜, 了解其孔径和表面形貌。

### 1.3 光电化学性质测试

采用三电极电化学体系对材料的光电化学和电化学性能进行测试, 电解质为 0.5 M 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液 (pH=0), 以 Pt 电极为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极。用 500 W 氙灯 ( $\text{IO}=100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 平行光光源照射到  $\text{WO}_3$  纳米多孔薄膜的表面。测试中电压的扫描速率为 10 mV/s, 测试结果中的光电流数据都是相对于参比电极得到的数据。 $\text{WO}_3$  纳米多孔膜的光解水活性通过稳态光电流谱衡量, 界面电荷转移电阻通过电化学交流阻抗谱进行研究, 频率范围是 0.1-10 kHz, 振幅为 10 mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的阳极氧化过程和形貌

图 1 为在含 NaF 浓度为 0.5 wt.% 的 1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解质中, 50 V 电压下阳极氧化过程前 300s 的电流密度-时间曲线, 其反应温度分别为  $5^\circ\text{C}$ 、 $10^\circ\text{C}$ 、 $15^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$  和  $35^\circ\text{C}$ , 并以室温  $25^\circ\text{C}$  下的无氟体系为对比。

由图 1 可见, 表观稳态电流随着温度的降低而随之降低, 这可能是因为温度的降低影响了电解质中离子的迁移速率和化学反应速率, 其中以减小电极表面的化学反应速率为主。并且反应电流密度达到表观稳态电流的时间随着反应温度的降低而延长, 这表明初始阶段电极表面水合  $\text{WO}_3$  的生成反应速率降低, 氧化层的溶解速率也降低, 需要较长时间才能使这两种竞争过程趋于平缓, 从而反应达到稳定。当温度降至

5°C 时含氟电解质中的电流密度仍高于无氟体系, 说明少量氟离子的存在使得电极表面氧化层的生成和溶解反应仍在以一定速率进行着。

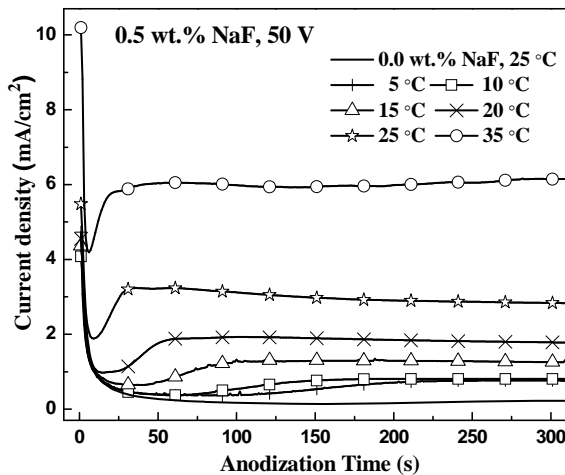
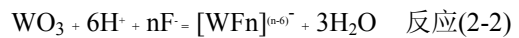
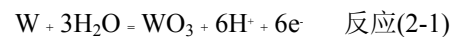


Figure 1 The current transient curves during the initial 300s anodization at different temperatures

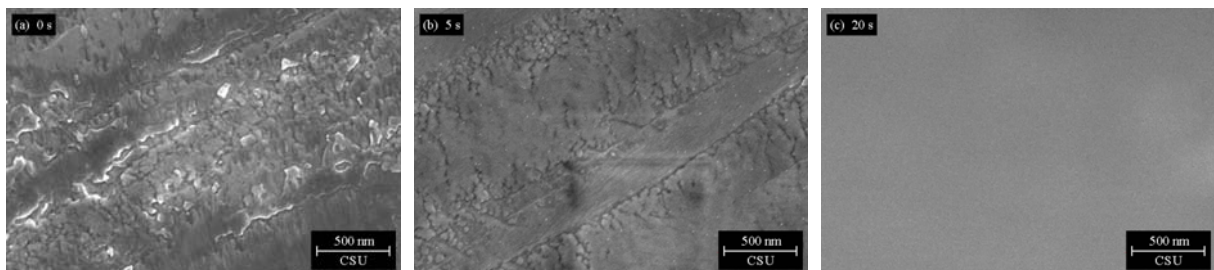
图 1 不同反应温度下阳极氧化过程的前 300 s 电流密度-时间曲线

为了进一步研究阶跃加压阳极氧化过程中的初始化过程, 我们在含 NaF 浓度为 0.5 wt.% 的电解质溶液中, 室温 25 °C 和 50 V 电压下, 对 W 片进行 5 min 阳极氧化。图 2 为反应前及反应至 5 s、20 s、60 s、2 min 和 5 min 后薄膜表面形貌的扫描电镜图。由图可知, 反应前, 经预处理的 W 片表面光滑, 但仍存在金属轧痕 (图 2(a))。通电后约 5 s 内主要发生氧化反应 (反应 2-1), 生成的氧化层使 W 片表面开始变平整 (图 2(b))。反应约 20 s 后, 电流密度达到最低点, 此时生成表面非常光滑的氧化层 (图 2(c))。之后氧化层开始溶解 (反应 2-2), 电流密度重新上升; 反应到约 60 s 时, 电流密度达到最大, 此时产物表面明显受到 F 侵

蚀而出现大量随机分布的钝态击穿点 (图 2(d)), 这些击穿点将作为成孔“晶核”形成的引导结构诱导“成核”过程。反应在进行到约 2 min 时, 电流密度开始接近表观稳态电流, 此时产物表面为均一的绒状纳米结构, 同时产物表面出现一些花状或块状的圆形覆盖物 (图 2(e)), 这表明此时纳米孔结构形成的“成核”阶段正在进行。当反应进行到约 5 min 时产物表面为均匀的纳米微孔结构 (图 2(f)), 在这个表观稳态下, 氧化物的生成和溶解反应处于动态平衡, 并一直持续到整个阳极氧化反应结束。在此竞争过程中 WO<sub>3</sub> 纳米多孔薄膜得以形成。



通过温度高低的调控可以在一定程度上控制产物形貌, 图 3 给出了在不同温度下阳极氧化反应后的产物形貌。当温度较低 (5°C) 时, 由于氧化层溶解速率过低, 生成的纳米孔结构不能全面覆盖整个产物表面, 且由于此时电解质溶液存在结冰现象, 影响纳米孔结构的自组织过程, 导致类似于纳米花结构的产物出现。当温度升高至 10°C 时, 纳米多孔结构覆盖产物表面大部分区域, 且孔结构开始变得均匀规则。当温度为 15°C、20°C 和 25°C 时, 氧化层的生成和溶解速率达到适宜的平衡状态, 经过 30min 反应后结构规则、孔径分布均匀的自组织纳米多孔薄膜出现在整个产物表面。由于氧化物溶解速率相对较大, 20°C 下的产物孔径略大于 15°C 下的产物, 而在 25°C 下产物表面观察到少部分孔结构过度腐蚀现象。当温度进一步升高时 (35°C), 氧化层溶解速率远大于氧化速率, 产物表面的纳米孔结构被严重腐蚀, 仅能观察到稀疏的纳米孔结构。



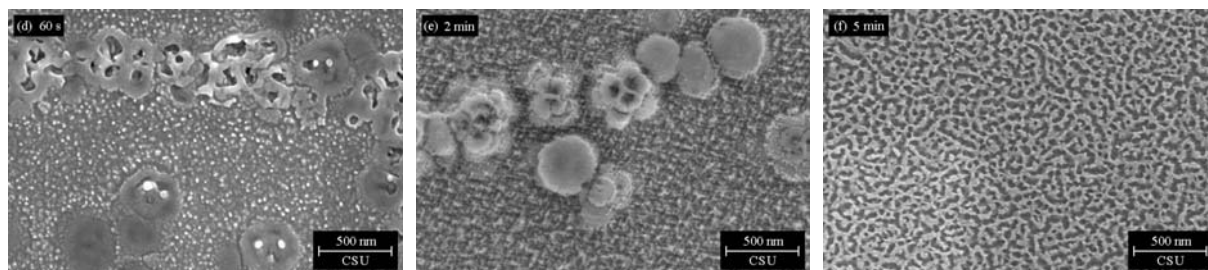
Figure 2 FESEM images of the nanoporous  $\text{WO}_3$  films at the initial stage

图 2 阳极氧化过程中初始化阶段产物的场发射扫描电子显微镜图

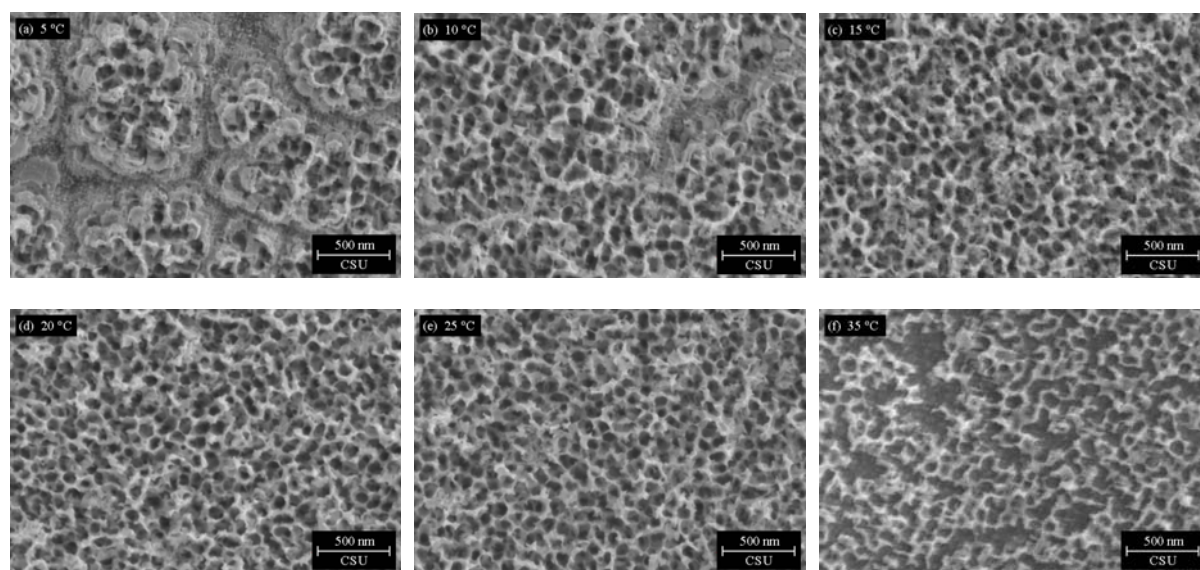
Figure 3 FESEM images of the nanoporous  $\text{WO}_3$  films at different temperatures

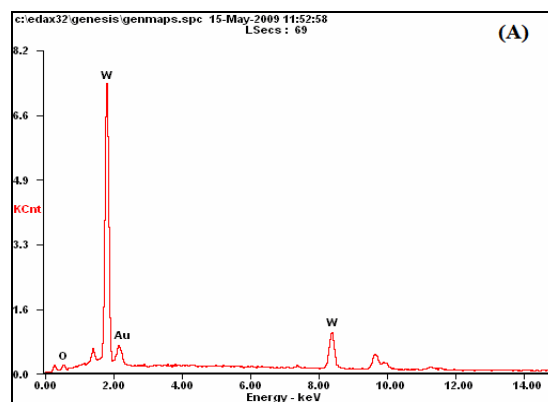
图 3 不同反应温度下阳极氧化产物的场发射扫描电子显微镜图

## 2.2 阳极氧化膜的化学组成和晶体结构

图 4(A)为阳极氧化多孔膜的 EDS 谱, 可见产物层表面主要包含 W 和 O 两种元素, 虽然由于金属基底的原因而使 O 和 W 两种元素的原子比大于 3: 1, 但仍可证明产物为  $\text{WO}_3$  纳米结构。另外, 由于电镜测试时喷金以增强产物层的导电性, 故表面存在少量 Au。同样, 图 4(B)给出的纳米多孔膜退火前后的 XPS 谱图也证实了阳极氧化膜的主要成分为  $\text{WO}_3$ , 与文献中报道的一致<sup>[2]</sup>。

图 5 为退火前后的纳米  $\text{WO}_3$  薄膜的 XRD 图谱。从图中可以看出退火前, 仅能观察到 W 金属基底的衍射峰, 说明此时纳米多孔膜为无定形  $\text{WO}_3$ 。退火后, 无定形  $\text{WO}_3$  明显地转化为晶体结构, 在  $22^\circ \sim 35^\circ$  范围内观察到典型的单斜  $\text{WO}_3$  的衍射峰, 其中  $2\theta$  位于

约  $23.12^\circ$ ,  $23.58^\circ$  和  $24.36^\circ$  的衍射峰分别对应单斜  $\text{WO}_3$  (分子点群:  $P21/n(14)$ ) 的(002)、(020)和(200)晶面。 $\text{WO}_3$  纳米多孔膜位于  $23.12^\circ$  的强衍射峰表明其(002)晶面优先生长, 这与 Guo 等的研究相符<sup>[4]</sup>。



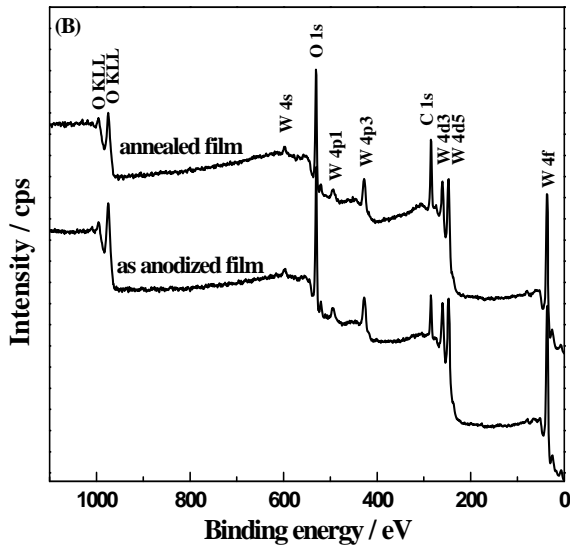


Figure 4 EDS(A) and XPS(B) spectral analysis of the nanoporous  $WO_3$  films

图 4 阳极氧化纳米多孔  $WO_3$  膜的 EDS 谱 (A) 和 XPS 全谱 (B)

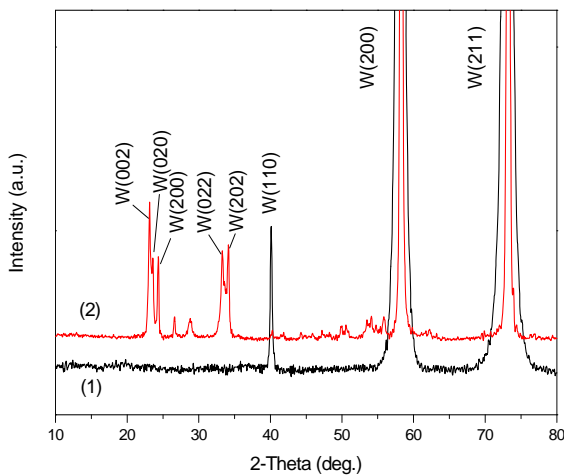


Figure 5 XRD patterns of the nanoporous  $WO_3$  films (1) before and (2) after annealing in air at  $450^\circ C$  for 3h.

图 5 阳极氧化纳米多孔  $WO_3$  薄膜退火前 (1) 和  $450^\circ C$  下退火 3h 后的 XRD 图谱

### 2.3 $WO_3$ 纳米多孔膜的光电化学和电化学性能

前文已研究了不同阳极氧化反应温度对  $WO_3$  纳米多孔膜形貌的影响, 经过实验进一步探讨温度对薄膜光解水活性的影响。在光电化学池中, 光电极所产

生的电流密度间接地反映了电极材料的光催化活性。稳态光电流谱是衡量光电极光解水活性的重要指标<sup>[17]</sup>, 而电化学交流阻抗谱是研究光电极电子传输性能的重要手段<sup>[9]</sup>。

图 6 给出了在 50 V 电压下含氟浓度为 0.5 wt.% 的 1 mol/L  $Na_2SO_4$  电解质中、不同反应温度下阳极氧化 30 min 后获得的  $WO_3$  薄膜的稳态光电流谱, 图 7 给出了所得材料的电化学交流阻抗谱, 其相应的产物形貌见图 3。

由图 6 可见, 在不同反应温度下, 阳极氧化制备的薄膜其稳态光电流都随着电压升高而增大。曲线间接反映了工作电极和电解质之间的接触可逆电阻大小的变化, 当电阻小时电流就反而大, 这其实跟多孔薄膜材料的结构密切相关。当阳极氧化反应温度相对于常温 ( $25^\circ C$ ) 适当降低时 ( $15^\circ C$ 、 $20^\circ C$ ), 电解质体系中各种离子的迁移速率平缓, 有利于纳米多孔结构的形成和自组织, 从而能得到覆盖全面、结构规则的纳米多孔膜。规整有序的纳米多孔膜与电解质接触的有效面积较大, 电荷传递距离越短传递效率就越高, 其界面电荷转移电阻下降, 从而稳态光电流增加, 光解水活性增强。其中在  $15^\circ C$  时获得的纳米多孔膜产生的最大光电流为  $6.70 \text{ mA/cm}^2$ , 达到最大值。当反应温度过低 ( $5^\circ C$ 、 $10^\circ C$ ) 时, 电解质溶液出现结冰现象, 纳米多孔膜不能覆盖整个产物表面, 且形貌极不均匀, 光解水活性便相应地下降。同样当温度过高时 ( $35^\circ C$ ), 由于溶解反应过快, 纳米多孔膜遭到严重破坏, 光解水活性也随之降低。

当光照射到光电极上时, 光照激发产生的光生电子和空穴对分离并在电场作用下定向移动, 因此导致界面电荷转移电阻下降, 光电极的法拉第电流也随之增大。电化学交流阻抗谱 Nyquist 图的弧线半径反应了电极表面发生电化学反应的速率, 半径越小则说明光生电子和空穴分离效率越高, 界面电荷迁移到电子受体或供体的速率越快<sup>[18-20]</sup>。从图 7 电化学交流阻抗谱可以看出当阳极氧化温度为  $15^\circ C$  时圆弧的半径最小, 表明此条件下制备的纳米多孔  $WO_3$  薄膜在 500W 氙灯 ( $IO=100 \text{ mW/cm}^2$ ) 照射下产生的电子-空穴对可以最大程度的分离, 从而实现快速界面电子迁移<sup>[20]</sup>。而温度过高或者过低都不能得到结构规整有序的纳米多孔膜, 电极表面与电解质接触的有效面积小, 导致

界面反应速率越小，光解水活性降低。

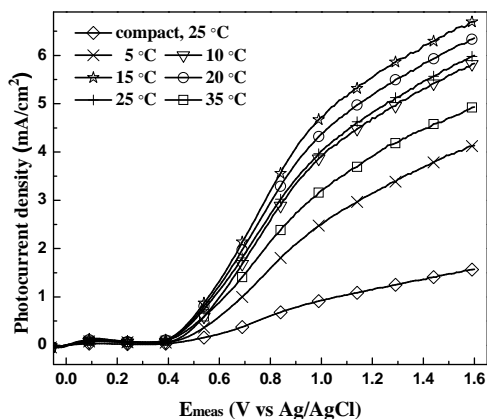


Figure 6 Photocurrent density curves for the nanoporous  $\text{WO}_3$  films at different temperatures

图 6 不同反应温度下阳极氧化膜的稳态光电流谱

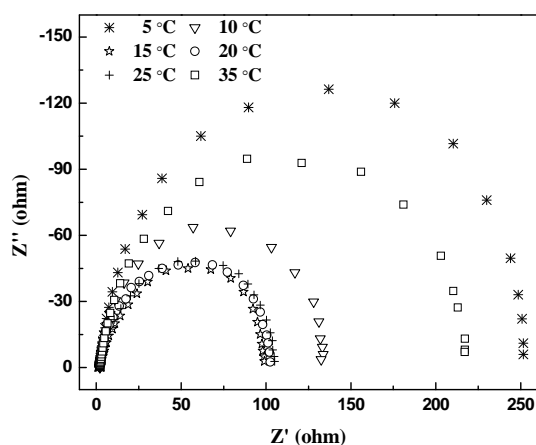


Figure 7 Electrochemical impedance spectra for the nanoporous  $\text{WO}_3$  films at different temperatures

图 7 不同反应温度下阳极氧化膜的电化学交流阻抗谱

### 3 结论

本文采用阳极氧化法成功制备了纳米多孔  $\text{WO}_3$  薄膜，通过改变反应温度考察其对薄膜结构和光电化学性能的影响。结果表明，通过减缓或加快电极表面化学反应速率，温度将影响电极表面  $\text{WO}_3$  形成和溶解过程的平衡状态，从而引起产物的结构和形貌发生变化。当温度在  $15^\circ\text{C}\sim 20^\circ\text{C}$  之间时可以得到结构规整、孔径分布均匀的自组装纳米多孔  $\text{WO}_3$  薄膜。阳极氧化温度为  $15^\circ\text{C}$  下制得的薄膜在  $500\text{ W}$  氙灯 ( $I_0=100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 下产生的稳态光电流 ( $1.6\text{ V vs.}$

$\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) 可达到最大。

### 4 致谢

本论文的完成要非常感谢导师李洁教授的细心指导和耐心教诲，还有李文章、王旋师兄的支持和帮助。

### References (参考文献)

- [1] Wenhua Li, Dongpo Liu, Xiaofang Cheng, Wencai Zhu, Jianqing Zhang, Chunan Cao. Cathodic Electro-deposition of  $\text{WO}_3$  and Its Photoelectrochemical Anticorrosion for Copper Under Visible Light [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2007, 43 (007): 764-768(Ch). 冷文华, 刘东坡, 程小芳, 朱文彩, 张鉴清, 曹楚南. 电沉积制备  $\text{WO}_3$  电极及其对 Cu 可见光光电化学保护 [J]. *金属学报*, 2007, 43 (007): 764-768.
- [2] Berger S, Tsuchiya H, Ghicov A, Schmuki P. High photocurrent conversion efficiency in self-organized porous  $\text{WO}_3$  [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88: 203119.
- [3] de Tacconi N, Chenthamarakshan C, Yogeewaran G, Watcharenwong A, de Zoysa R, Basit N, Rajeshwar K. Nanoporous  $\text{TiO}_2$  and  $\text{WO}_3$  Films by Anodization of Titanium and Tungsten Substrates: Influence of Process Variables on Morphology and Photoelectrochemical Response [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110 (50): 25347-25355.
- [4] Guo Y, Quan X, Lu N, Zhao H, Chen S. High photocatalytic capability of self-assembled nanoporous  $\text{WO}_3$  with preferential orientation of (002) planes [J]. *Environ. Sci. Technol*, 2007, 41 (12): 4422-4427.
- [5] Mukherjee N, Paulose M, Varghese O K, Mor G K, Grimes C A. Fabrication of nanoporous tungsten oxide by galvanostatic anodization [J]. *J. Mater. Res.*, 2003, 18 (10): 2296-2299.
- [6] Nah Y C, Ghicov A, Kim D, Schmuki P. Enhanced electrochromic properties of self-organized nanoporous  $\text{WO}_3$  [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10 (11): 1777-1780.
- [7] Tsuchiya H, Macak J M, Sieber I, Taveira L, Ghicov A, Sirotna K, Schmuki P. Self-organized porous  $\text{WO}_3$  formed in NaF electrolytes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7 (3): 295-298.
- [8] Hahn R, Macak J M, Schmuki P. Rapid anodic growth of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{WO}_3$  nanotubes in fluoride free electrolytes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9 (5): 947-952.
- [9] Mor G, Shankar K, Paulose M, Varghese O, Grimes C. Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays [J]. *Nano Lett*, 2005, 5 (1): 191-195.
- [10] Lai Y, Sun L, Chen Y, Zhuang H, Lin C, Chin J W. Effects of the structure of  $\text{TiO}_2$  nanotube array on Ti substrate on its photocatalytic activity [J]. *Journal Of The Electrochemical Society*, 2006, 153: D123-D127.
- [11] Gracien E, Shen J, Sun X, Liu D, Li M, Yao S, Sun J. Photocatalytic activity of manganese, chromium and cobalt-doped anatase titanium dioxide nanoporous electrodes produced by re-anodization method [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515 (13): 5287-5297.
- [12] Lin C, Lu Y, Hsieh C, Chien S. Surface modification of highly ordered  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays for efficient photoelectrocatalytic water splitting [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94: 113102.
- [13] Zhang Z, Yuan Y, Shi G, Fang Y, Liang L, Ding H, Jin L. Photoelectrocatalytic Activity of Highly Ordered  $\text{TiO}_2$  Nanotube Arrays Electrode for Azo Dye Degradation [J]. *Environ. Sci. Technol*, 2007, 41 (17): 6259-6263.
- [14] Zhuang H, Lin C, Lai Y, Sun L, Li J. Some critical structure factors of titanium oxide nanotube array in its photocatalytic activity [J]. *Environ. Sci. Technol*, 2007, 41 (13): 4735-4740.
- [15] Liang H, Li X. Visible-induced photocatalytic reactivity of polymer-sensitized titania nanotube films [J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2009, 86 (1-2): 8-17.
- [16] Macak J M, Sirotna K, Schmuki P. Self-organized porous titanium

- oxide prepared in  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaF}$  electrolytes [J]. *Electrochim. Acta*, 2005, 50 (18): 3679-3684.
- [17] Baeck S, Choi K, Jaramillo T, Stucky G, McFarland E. Enhancement of photocatalytic and electrochromic properties of electrochemically fabricated mesoporous  $\text{WO}_3$  thin films [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15 (15): 1269-1273.
- [18] Leng W, Zhang Z, Zhang J, Cao C. Investigation of the kinetics of a  $\text{TiO}_2$  photoelectrocatalytic reaction involving charge transfer and recombination through surface states by electrochemical impedance spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109 (31): 15008-15023.
- [19] Shi R, Huang G, Lin J, Zhu Y. Photocatalytic Activity Enhancement for  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  by Fluorine Substitution [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113 (45): 19633-19638.
- [20] Zhang L, Wang Y, Cheng H, Yao W, Zhu Y. Synthesis of Porous  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Thin Films as Efficient Visible-Light-Active Photocatalysts [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21 (12): 1286-1290.