

功能材料

等离子体改性 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米 复合材料及其可见光催化活性

冷超, 马春雨*, 王瑞腾, 赵光辉, 张庆瑜

(大连理工大学 物理学院 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 以二水合钨酸钠和五水合硝酸铋为原料, 通过优化水热反应温度制备了 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片, 将其与锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒复合制备了可见光催化性能优良的 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合光催化剂, 并采用一种高密度管状等离子体放电装置对其进行表面改性。利用 XRD、SEM、TEM、HRTEM、XPS、UV-Vis DRS、PL 对样品进行了表征和分析, 考察了其在可见光下降解亚甲基蓝的光催化性能。结果表明, 当水热温度为 120 °C 时, $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片具有较好的光催化性能; $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合催化剂中掺入 TiO_2 质量分数为 10.7% 时, 所得三元复合材料的光催化性能远优于 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片; 经等离子体改性处理后, 三元复合材料的吸收边向可见光红移, 放电电压的增加有助于提高复合材料的光催化活性, 当放电电压为 1.1 kV 时, 复合材料的降解速率常数分别是未处理 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品和 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的 2.2 倍和 3.9 倍。

关键词: 光催化; TiO_2 ; $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片; 等离子体改性; 功能材料

中图分类号: O643.36; O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 08-1603-09

Preparation and visible light catalytic activity of plasma-treated $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ nanocomposites

LENG Chao, MA Chunyu*, WANG Ruiteng, ZHAO Guanghui, ZHANG Qingyu

(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron beams, School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: Nanocomposite $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ photocatalysts were firstly prepared from anatase TiO_2 nanoparticle-doped $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ nanosheets, which were synthesized *via* hydrothermal reaction of sodium tungstate dihydrate and bismuth nitrate pentahydrate at optimized temperature, and then went through surface modification by a high density tubular plasma discharge device. The samples were characterized and analyzed by XRD, SEM, TEM, HRTEM, XPS, UV-Vis DRS and PL followed by investigation of their photocatalytic performance on methylene blue (MB) degradation in water under visible light irradiation. The results showed the optimal hydrothermal reaction temperature was 120 °C, at which $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ nanosheets synthesized displayed better photocatalytic performance. Moreover, the $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ nanocomposites doped with 10.7% anatase TiO_2 nanoparticles exhibited significant photocatalytic activity enhancement in comparison to $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ nanosheets. More importantly, the tubular plasma discharge surface modification made the absorption edge of the $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ nanocomposites redshift at visible light, and the increase of discharge input power helped improve the photocatalytic activity of the nanocomposite. At peak discharge voltage of 1.1 kV, the degradation rate constant of the composite was 2.2 times and 3.9 times those of $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ without surface modification ($\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$) and $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ nanocomposites, respectively.

Key words: photocatalyst; TiO_2 ; $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ nanosheets; plasma modification; functional materials

收稿日期: 2022-01-23; 定用日期: 2022-04-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220084

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (DUT19LAB14)

作者简介: 冷超 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: 1773436480@qq.com。联系人: 马春雨 (1972—), 男, 副教授, E-mail: chunyu@dlut.edu.cn。

随着全球能源需求的不断增长和环境危机的加剧,开发和利用可再生能源已成为最重要和最具挑战性的任务之一^[1]。基于半导体的光催化材料因在能源和环境相关领域的巨大潜力而备受关注,例如水裂解析氢/析氧^[2-3]、固氮^[4]、氧化有机污染物^[5-6]等。 WO_3 被用作可见光驱动的光催化剂降解有机污染物,因其制备方便、禁带(2.4~2.8 eV)窄而备受关注^[7-9]。然而,由于 WO_3 材料中的光生电子和光生空穴极易复合,从而限制了其光催化性能。为改善其光催化性能,构建了许多基于 WO_3 的复合半导体,如 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[10]、 WO_3/MoS_2 ^[11]、 $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ ^[12]、 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ^[13]等。其中, Bi_2WO_6 具有较强的竞争力,其合适的带边可以对 WO_3 进行改性构成复合半导体,有效促进电荷分离。

目前已有大量的研究表明^[14-16],制备合适的多半导体异质结复合结构更有利于提高光生载流子的可见光吸收能力和分离效率。 TiO_2 因成本低、无毒、高稳定性和光催化活性等优点引起了研究者的关注,被广泛应用于水污染处理、光电转换、储能和光催化制氢等领域^[17-18]。 TiO_2 与 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 耦合形成的多异质结使得光催化剂具有更好的可见光响应。 TiO_2 、 WO_3 和 Bi_2WO_6 的导带(CB)相对于标准氢电极(NHE)分别位于-0.3、0.24和0.79 eV^[16,19]。 TiO_2 被光诱导进而导致电子-空穴对分离,产生的导带电子被转移到 Bi_2WO_6 和 WO_3 表面, WO_3 捕获到电子后与吸附在催化剂周围的 O_2 分子发生反应,生成具备较高催化活性的氧离子(O^{2-})^[20]。 TiO_2 、 WO_3 和 Bi_2WO_6 的价带(VB)分别位于2.76、3.04和3.49 eV^[9,16]。VB中的空穴通过界面电位梯度从 WO_3 转移到 Bi_2WO_6 ,再转移到 TiO_2 ,光生空穴可与 OH^- 或 H_2O 反应生成氧化性更强的 $\cdot\text{OH}$ ^[21]。例如,LIU等^[22]发现,沉积在 TiO_2 纳米管阵列上的 Bi_2WO_6 - WO_3 纳米片($\text{TiO}_2\text{NTs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ - WO_3)比 TiO_2 和 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 具备更高的光催化性能。值得一提的是,目前大多数多元复合催化剂的合成过程较为复杂。本文中制备的 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片是通过调节反应温度采用水热法一步合成,具有更广阔的应用前景。

此外,低温等离子体技术作为一种绿色、廉价、简单、节能的方法也引起了人们的广泛关注。随着研究的发展,人们逐渐发现等离子体处理材料可以有效改善,如碳纳米管、电极材料和半导体光催化剂等材料的理化性能^[23]。LI等^[24]采用低温等离子体技术修饰 TiO_2 薄膜,增强其可见光催化活性。GUO等^[25]也证实,通过放电等离子体处理石墨烯- WO_3 - Fe_3O_4 纳米复合材料,成功提高了光催化剂的活性。目前,利用等离子体改性技术对单元或二元半导体材料进行改性处理已有相关报道,但采用高密度管

状等离子体放电装置对 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 三元纳米复合材料进行改性处理,提高光催化活性还鲜见相关报道。

本文将锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒与 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片通过水热法一步构建 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 三元纳米复合材料,利用 TiO_2 、 WO_3 和 Bi_2WO_6 的能级之间良好的匹配形成合适的复合半导体,提高电子-空穴对的分离和转移效率,扩大光响应范围从而增强光催化性能。在上述基础上,利用低温等离子体放电技术对 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 三元纳米复合材料进行表面改性处理,探究了等离子体改性对材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

二水合钨酸钠、五水合硝酸铋、硫酸氧钛(TiOSO_4)、亚甲基蓝和硝酸,分析纯,科密欧化学试剂有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;实验用水为自制去离子水。

D8型X射线衍射仪,德国Bruker AXS公司;S-4800型扫描电子显微镜,日本Hitachi公司;JEM-2100型透射电子显微镜,日本电子株式会社;ESCALAB 250 Xi型X射线光电子能谱仪,美国Thermo Fisher Scientific公司;FLS920型稳态/瞬态荧光光谱仪,英国Edinburg公司;PL-XQ500W型氙灯,普林塞斯科技有限公司;Maya2000-Pro型紫外-可见分光光谱仪,美国海洋光学公司。

1.2 制备

锐钛矿相 TiO_2 纳米颗粒制备:将4 g (0.025 mol)的 TiOSO_4 和1.09 g (0.003 mol)的CTAB加入到45 mL去离子水中,在磁力搅拌器上进行磁力搅拌,30 min后制备成混合溶液。然后,将该混合溶液转移到以聚四氟乙烯材料作为内衬的反应釜中,在110 °C下连续反应72 h。将生成物依次经去离子水和乙醇多次洗涤,并将其放入450 °C的马弗炉中退火6 h,冷却后研磨得锐钛矿型 TiO_2 粉体。

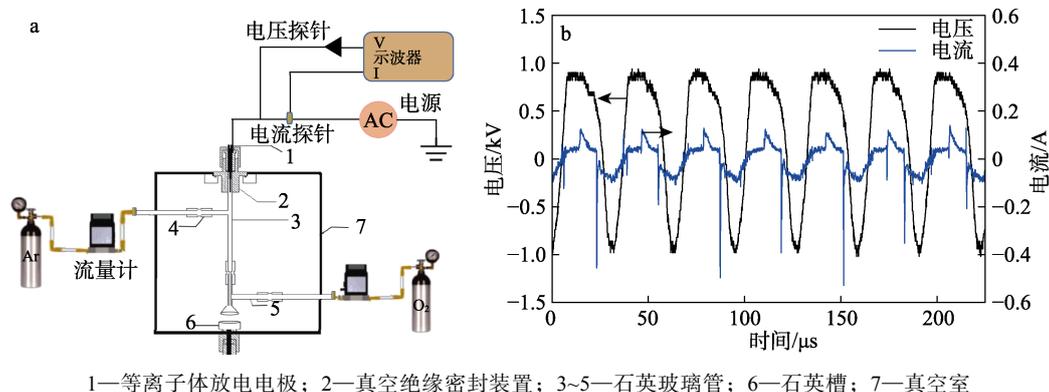
光催化剂的制备:准确称取0.16 g (0.002 mol)锐钛矿型 TiO_2 粉体、0.33 g (0.001 mol)二水合钨酸钠、0.02 g (0.00005 mol)CTAB加入到20 mL去离子水中并搅拌30 min至充分溶解,制得溶液A。将0.98 g (0.002 mol)五水合硝酸铋加入到30 mL 3.65 mol/L的硝酸溶液中,再超声搅拌30 min后得溶液B。将溶液A缓慢滴加到溶液B中并将得到的悬浮液搅拌30 min后形成混合溶液。将此混合液转移到100 mL聚四氟乙烯内衬的高压釜中,在120 °C反应24 h,自然冷却到室温,将生成物依次经去离子水和乙醇多次洗涤完全去除吸附残液后,于80 °C

烘箱中进行干燥, 研磨后得三元复合材料 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 。为表述方便, 在本文中 TiO_2 的质量分数记为 10.9% (即 TiO_2 的质量与合成所需五水合硝酸铋、二水合钨酸钠、 TiO_2 三者总质量之比)。二元复合材料 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的合成方法与上述相同 (不添加 TiO_2 粉末), 水热反应温度分别设置为 120、140、160 $^\circ\text{C}$, 制得产物分别表示为 120 $^\circ\text{C}$ $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、140 $^\circ\text{C}$ $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、160 $^\circ\text{C}$ $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 。

1.3 等离子体改性实验装置及其放电过程

图 1a 为自制的用于材料表面改性的高密度 (电子密度高达 $1.0 \times 10^{11} \sim 1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) 等离子体实验装置示意图 (其中, V 和 I 为等离子体放电电压和放电电流; AC 为交流高压电源)。系统由真空系统 (真空室及机械泵抽气系统)、管状放电结构、混气装置 (采用气体质量流量计控制气体流量)、供电系统等构成, 其设计参数详见本课题组之前的报道^[26-27]。本文

中, 将一定量的样品粉末装入石英槽, 并且将其置于等离子体射流喷口处, 工作气压维持在 20 Pa, O_2/Ar 流量比为 0.75。其中, O_2 为 15 SCCM (标准状态下, cm^3/min), Ar 为 20 SCCM, 放电电压峰值分别设置为 0.9、1.0 和 1.1 kV, 辐照处理时间均为 5 min, 为了提高样品等离子体辐照处理的均匀性, 每隔 1 min 将样品取出进行搅拌处理。为方便起见, 将等离子体改性处理后的 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品分别命名为 AP0.9 (放电电压为 0.9 kV)、AP1.0 (放电电压为 1.0 kV)、AP1.1 (放电电压为 1.1 kV)。图 1b 为典型的电压-电流波形, 电压波形呈现一个稳态正弦波形, 幅值较小, 而电流波形本质上也是一个正弦波形, 放电电流最大值可达 0.1 A。此时, 明亮的交流辉光放电等离子体充满整个电极空间, 并且沿着气体流动方向在石英玻璃管喇叭形端口喷出, 从而实现粉末样品进行等离子体改性。



1—等离子体放电电极; 2—真空绝缘密封装置; 3~5—石英玻璃管; 6—石英槽; 7—真空室

图 1 等离子体改性实验装置示意图 (a) 及电压电流波形图 (b)

Fig. 1 Schematic diagram of plasma modification experimental device (a) and typical voltage and current waveform (b)

1.4 表征

采用 X 射线衍射仪在工作电压为 40 kV、电流为 40 mA、Cu K_{α} 辐射 ($\lambda=0.15418 \text{ nm}$) 下对样品进行 XRD 测量。采用场发射扫描电子显微镜观察样品的表面形貌。采用高分辨率透射电子显微镜研究其微观结构。采用 X 射线光电子能谱分析了光催化剂的组成, 并在 284.6 eV 处校准了 C 1s 峰, 研究了元素的化学状态。采用稳态/瞬态荧光光谱仪测量样品的稳态荧光发射 (PL) 光谱。紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 的测量采用附有积分球的分光光度计进行。光谱分析范围为 200~800 nm, 以高反射率的 BaSO_4 粉末压片作为标准参比物。

1.5 光催化性能和光稳定性测试

采用 500 W 氙灯和 420 nm 截止滤光片在可见光照射下降解亚甲基蓝 (MB) 来测试样品的光催化活性。具体步骤如下: 取 0.1 g 光催化剂与 160 mL 1 g/L MB 溶液, 通过磁力搅拌进行混合并在避光条件下搅拌 30 min, 使其达到吸附-脱附平衡。随后, 每

隔 10 min 提取 1.5 mL 溶液, 离心 (4000 r/min, 10 min) 去除光催化剂。最后用波长范围为 200~1100 nm 的紫外-可见分光光谱仪测得 MB 溶液的吸光度, 根据降解前后吸光度的变化可以测得 MB 溶液的浓度随降解时间的变化, 进而计算得出对溶液中 MB 的去除率, 即 MB 的降解率。

2 结果与讨论

2.1 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 相结构及其光催化性能

通过 XRD 技术对所制备的二元 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合样品的晶体结构进行分析, 如图 2a 所示。由图 2a 观察到, 所制备的二元 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合样品的衍射峰峰形基本一致, 均与三斜晶相 WO_3 (JCPDS No.32-1395) 和四方晶相 Bi_2WO_6 (JCPDS No.26-1044) 的衍射峰相对应, 表明 WO_3 和 Bi_2WO_6 成功耦合成复合纳米片^[28]。在二元 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料中没有观察到其他相或杂质的峰, 说明在适当的温度范围内改变反应温度将不会影响样品的相结

构, 该复合材料仅由 WO_3 和 Bi_2WO_6 两相组成并具有较高的纯度。

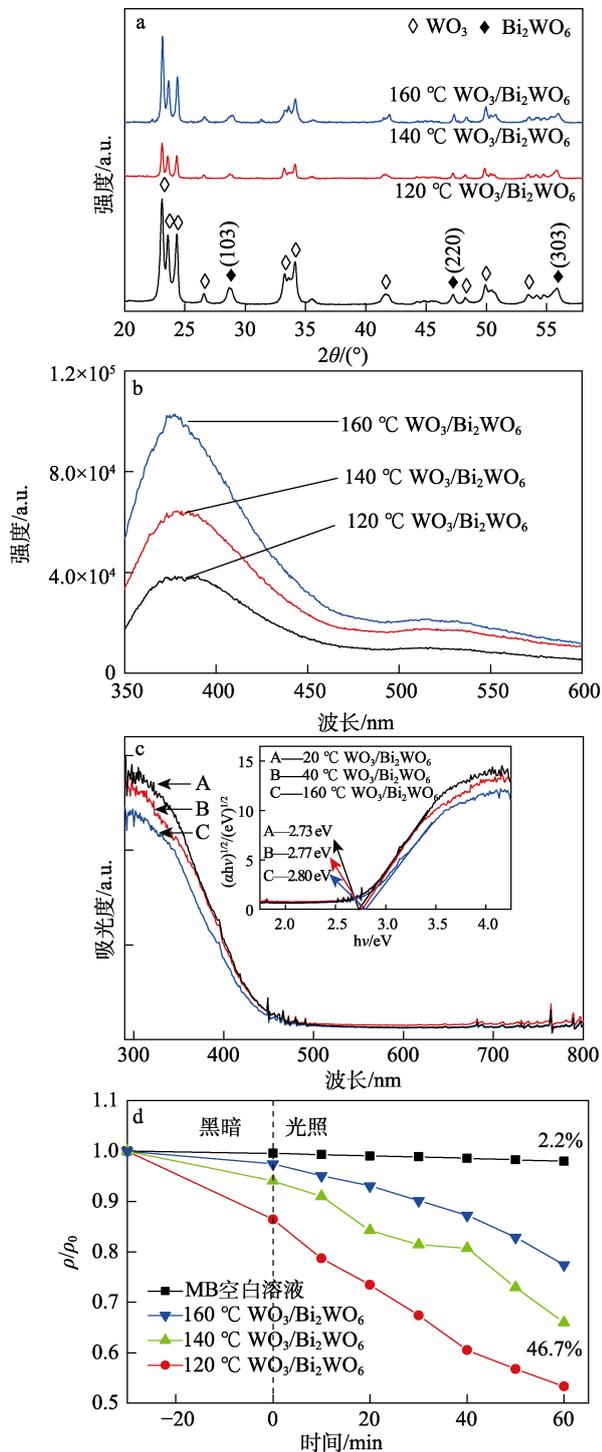


图 2 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片的 XRD 谱图 (a)、PL 谱图 (b); 及 UV-Vis DRS (内插图为带隙宽度图) (c); 不同样品在可见光照射下对 MB (质量浓度 1.0 g/L) 的降解曲线 (d)

Fig. 2 XRD patterns (a), PL spectra (b) and UV-Vis DRS spectra (c) of $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ nanosheets (The inset shows the band gap); Degradation curves of MB (mass concentration of 1.0 g/L) over different samples under visible light irradiations

众所周知, 光致发光是由光致载流子的复合产生的, 研究光催化半导体的光致荧光光谱 (PL) 光谱有助于反映半导体中光生载流子的分离效率、转移和复合过程等物理特性^[29]。图 2b 为在 325 nm 的激发波长下, 制备的样品在 350~600 nm 范围内的 PL 光谱。由图 2b 可知, 所有的 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品表现出相似的发光特性并在 377 nm 附近出现较强的荧光发射峰, 这可归于 WO_3 的带隙发光。此外, 与水热反应温度为 140~160 °C 相比, 水热反应温度为 120 °C 所合成的 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品表现出较低的 PL 发光强度, 表明适宜的水热反应温度有利于降低光生载流子的复合, 进而促进提高复合材料的可见光催化活性。

图 2c 为二元 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的 UV-Vis DRS 光谱。由图 2c 可知, 不同水热反应温度下制备的 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的吸收带边约为 430 nm, 均在可见光区表现出明显的吸收。此外, 如图 2c 内插图所示, 根据 Tauc 公式^[30]估算出水热反应温度 120、140、160 °C 下所合成的 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品带隙宽度分别为 2.73、2.77 和 2.80 eV。

通过可见光降解 MB 溶液评价 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的光催化活性, 如图 2d 所示。在空白实验中, 在没有光催化剂的情况下, 光照 MB 溶液时, MB 的浓度变化不明显, 说明可以忽略 MB 溶液的自降解情况。当光降解 60 min 后, 可以看到 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品均表现出较高的活性, 这可能与 WO_3 和 Bi_2WO_6 耦合后构成的复合半导体结构有关^[31]。在所有的 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料中, 水热反应温度为 120 °C 所合成的 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的光降解性能最佳, 去除率可达 46.7%。通过对二元 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料的表征与分析, 水热反应温度选定为 120 °C, 此温度有利于提高光催化剂的催化性能。

2.2 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 形态结构及成分分析

图 3a 为 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 三元纳米复合材料的 SEM 图。如图 3a 所示, $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合半导体呈现为几十纳米厚度的纳米片结构, 并且在其表面附着呈弥散分布或部分团聚的锐钛矿相 TiO_2 纳米颗粒, 该复合结构大大增大了样品的比表面积, 可推断有利于提高光催化性能。此外, 利用 TEM 和 HRTEM 观察到 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料的形貌以及微观结构, 结果如图 3b、c 所示。从图 3b、c 可以看到, TiO_2 、 WO_3 和 Bi_2WO_6 3 种不同晶格间距的衍射条纹。其中, 晶格条纹间距为 0.370 nm 对应 WO_3 的 (002) 晶面, 晶格条纹间距为 0.375 nm 对应 Bi_2WO_6 的 (111) 晶面^[32-33]。除此之外, 晶面间距为 0.347 nm 的晶格条纹属于 TiO_2 的 (101) 晶面^[34]。通过上述分析可知, 成功制备了 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 三元复合材料。

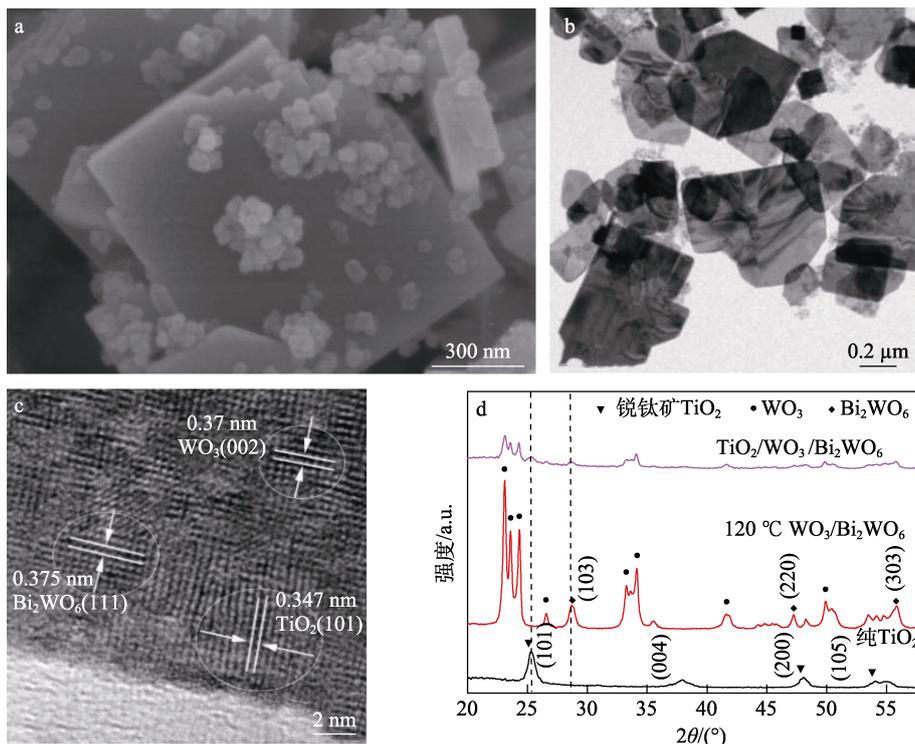


图 3 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的 SEM 图 (a)、TEM 图 (b)、HRTEM 图 (c) 及 XRD 谱图 (d)

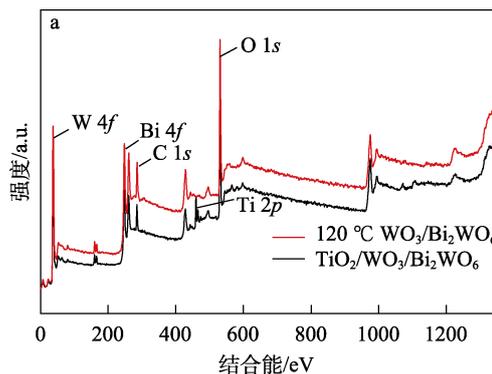
Fig. 3 SEM image (a), TEM image (b), HRTEM image (c) and XRD patterns (d) of $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$

通过 XRD 技术对所构建的三元 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合半导体的晶体结构进行进一步检测与分析。单一锐钛矿相 TiO_2 以及二元 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片的 XRD 图, 结果见图 3d。如图 3d 所示, 单一 TiO_2 样品在 2θ 为 25.28° 、 37.81° 、 48.05° 和 53.90° 处出现衍射峰, 这些峰位依次对应锐钛矿相 TiO_2 (JCPDS No.12-1272) 的 (101)、(004)、(200) 和 (105) 晶面^[35]。从图 3d 可以看到, 水热法合成的三元 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料的 XRD 谱图除了明显的 TiO_2 特征衍射峰外, 与 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片 XRD 谱图相似, 且几乎没有观察到衍射峰发生位移现象, 说明锐钛矿相 TiO_2 与二元 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片复合效果较好, 没有改变 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的晶体结构。根据 Debye-Scherrer 公式 [$D=0.89 \lambda/(B \cos \theta)$, D 为平均晶粒尺寸 (nm), λ 为 X 射线波长 (nm), B 为样品衍射峰的半高宽 (rad), θ 为衍射角 ($^\circ$)], 选取锐钛矿相 TiO_2 的 (101) 面衍射峰, 估算出单一 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 中 TiO_2 的平均晶粒尺寸 (D) 分别为 12.2 和 7.0 nm。可以看出, 当锐钛矿相 TiO_2 与二元 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片复合后, 平均晶粒尺寸明显减小。这可能是因为高温高压水热反应条件下 TiO_2 晶粒会溶解所致。因为晶体粒径越小, 相应的 TiO_2 晶粒的比表面积越大, 越有利于提高可见光催化性能。

通过 XPS 技术对 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 和 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米复合材料进行价位状态和表面化学成分分析, 结果见图 4a。从图 4a 可以看出, $\text{WO}_3/$

Bi_2WO_6 纳米片包含 W、Bi 和 O 元素, 而 Ti 元素仅在 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品中显示。图 4b~e 分别为 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 中的 Ti 2p、W 4f、Bi 4f 和 O 1s 的 XPS 谱图。

图 4b 中, 两个峰的结合能分别位于 459.2 eV (Ti $2p_{3/2}$) 和 464.9 eV (Ti $2p_{1/2}$) 处, 可知其变化值为 5.7 eV, 表明 Ti 位于 TiO_2 中的价态为 +4 价。图 4c 中, W 4f 的结合能分别位于 37.5 和 35.4 eV, 与 W $4f_{5/2}$ 和 W $4f_{7/2}$ 的自旋轨道分裂特性相对应, 可知在样品中 W 的价态为 +6 价^[36]。样品中 Bi $4f_{5/2}$ 和 Bi $4f_{7/2}$ 的结合能分别位于 164.9 和 159.6 eV (图 4d)。这说明 Bi 元素主要以 Bi^{3+} 的形式存在^[37]。图 4e 中两个典型的 O 1s 峰分别位于 530.3 和 532.5 eV, 分别对应晶格氧 (O_{latt}) 和表面吸附氧 (O_{ads})^[38]。这些研究结果进一步证实, 通过水热法成功合成了三元 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米复合材料。



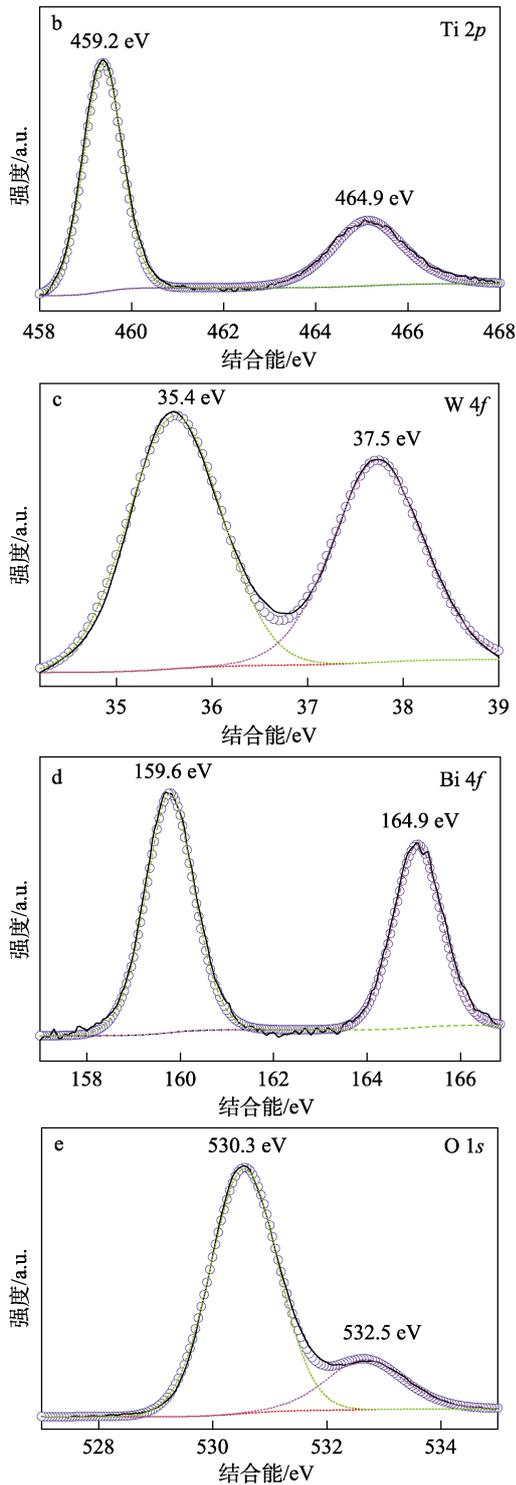


图 4 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的 XPS 全谱 (a)、Ti 2p (b)、W 4f (c)、Bi 4f (d)、O 1s (e)
 Fig. 4 XPS full spectra of $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (a), Ti 2p (b), W 4f (c), Bi 4f (d) and O 1s (e)

2.3 等离子体改性对 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 性能的影响

图 5a 是经过等离子体改性后 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的 XRD 谱图。从图 5a 可以看出，不同放电条件下等离子体改性后样品均显示由锐钛矿相 TiO_2 、三斜晶相 WO_3 和四方晶相 Bi_2WO_6 组成，其特征峰

与未经处理样品的 TiO_2 、 WO_3 和 Bi_2WO_6 的主特征峰基本保持一致。结果表明，随着放电电压的改变， $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 三元复合材料的物相组成和晶体结构并未发生明显改变。

图 5b 为不同样品在 350~600 nm 范围内的 PL 光谱图。从图 5b 可见， $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片的荧光强度最大，表明其光生电子-空穴易复合。 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 与 TiO_2 形成多元复合半导体，光生电子-空穴得到较好分离，使得 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的 PL 强度减弱。而经过等离子体改性后，样品 AP0.9、AP1.0、AP1.1 的发光峰位没有明显移动，但随着等离子体放电外加电压的增大，发光峰的强度得到了一定程度的减弱，说明此时电子-空穴对易于分离，对于其催化性能有着积极的作用。其中，AP1.1 样品的 PL 发光强度最弱，表明此时样品中的光生电子-空穴对的复合受到了抑制，复合效率最低。这可能是由于随着施加电压的升高，电子在电场中获得更多的能量并且通过碰撞将能量输出，高能粒子及活性基团数量随之增加，进而在催化剂表面产生某些细微结构，如形成合适的氧空位^[39]或其他电子捕获陷阱等，增强了催化剂表面的活性，使得电子可以快速注入；另一方面，由于氧空位以及陷阱对电子的捕获作用，起到了抑制电子-空穴对复合的作用，从而可以使催化剂得以长时间发挥作用。除此之外，还可能是因为催化剂颗粒具有较高的分散性并能够以较小的粒径均匀分布于纳米片表面，形成较大的界面和表面积，但还需进一步的实验验证。

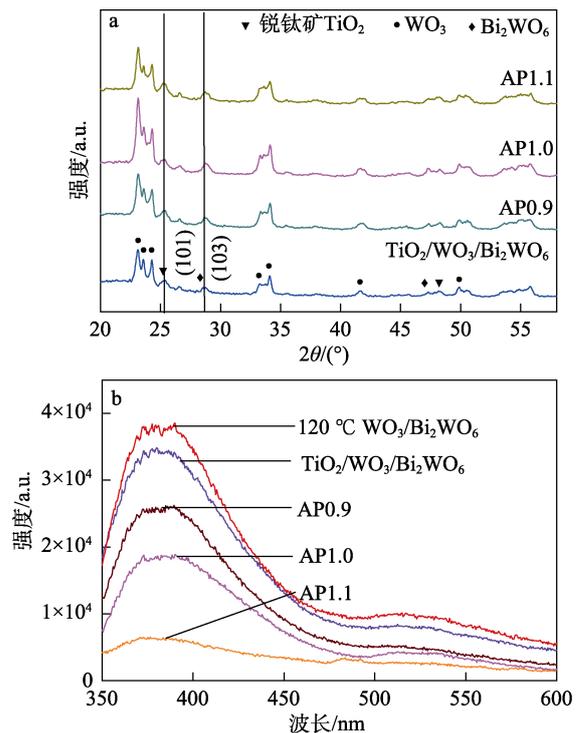


图 5 (a) $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的 XRD 谱图 (b) $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的 PL 光谱图

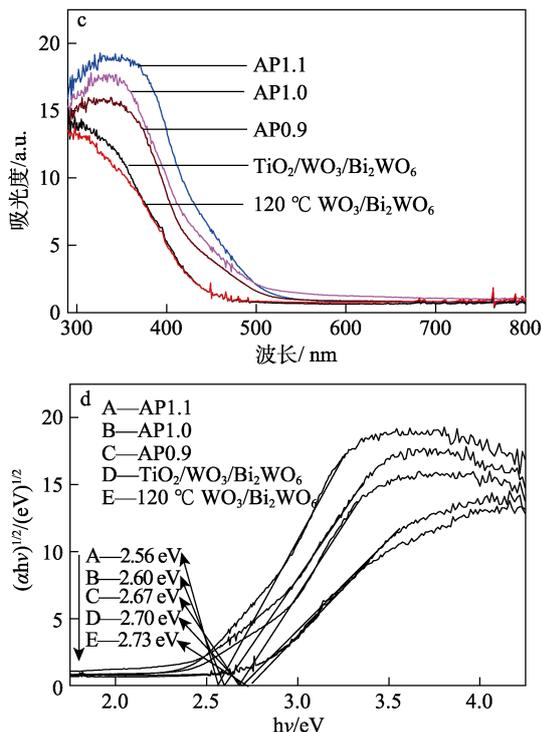


图 5 等离子体改性 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的 XRD 谱图 (a)、PL 谱图 (b)、UV-Vis DRS 谱图 (c) 及 $(\alpha hv)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系曲线 (d)

Fig. 5 XRD patterns (a), PL spectra (b), UV-Vis DRS spectra (c) and plots of $(\alpha hv)^{1/2}$ vs. $h\nu$ of the plasma treated $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ nanocomposites (d)

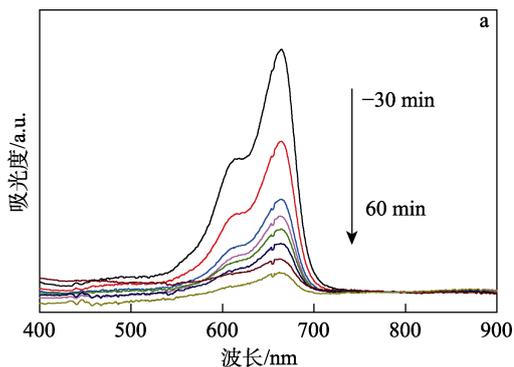
图 5c 为不同放电电压条件下的等离子体改性后 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的 UV-Vis DRS 光谱。从图 5c 可见, 光吸收边范围得到扩展, 由紫外区域延伸至可见光区域, 样品光吸收波长可达 460 nm 左右。与未处理的样品进行对比, 样品在经过等离子体改性后在可见光区的光吸收得到明显的增强且吸收带边发生红移。另外, 随着放电电压的增加, 样品吸收带边红移更加明显。另外, 根据 Tauc 方程 $[(\alpha hv) = A (hv - E_g)^n]$, α 是吸收系数 (cm^{-1}), h 是普朗克常数 ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), ν 是光的频率 (s^{-1}), A 是常数项, 由于 TiO_2 、 WO_3 、 Bi_2WO_6 均为间接带隙半导体, 所以 $n=2$ 。] 可计算出该样品的禁带宽度。用 $(\alpha hv)^{1/2}$ 与吸收光能量 ($h\nu$) 作图, 结果见图 5d, 不同样品的带隙宽度分别为 2.70 eV (未处理), 2.67 eV (AP0.9), 2.60 eV (AP1.0), 2.56 eV (AP1.1), 经过等离子体改性后的样品的带隙宽度有减小的趋势, 表明等离子体改性提高了样品对可见光的响应。

通过在可见光下降解模拟污染物 MB 表征经过等离子体改性后 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料的光催化性能。图 6a 为 MB 在 AP1.1 复合材料的催化下, 在可见光下得到的可见光吸收光谱。从图 6a 可以看出, 位于 610 和 663 nm 处的 MB 共轭电子的特征吸收峰迅速下降。图 6b 为复合材料可见光催化降解

MB 染料的光催化活性对比图。由图 6b 可知, 二元 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片在 60 min 内对 MB 的降解率为 46.7%, 当锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒与 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 纳米片形成三元复合结构后, 提升了复合催化剂的光催化性能。值得注意的是, 经过等离子体改性后, 随着放电电压增大, $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料光催化活性逐渐升高。其中, AP1.1 样品在光照 60 min 后对 MB 的降解率可达 92.5%。

为了定量研究样品的光催化活性, 根据准一级动力学模型公式 $\ln(\rho_0/\rho) = kt$ [其中, ρ_0 和 ρ 分别对应于在黑暗环境下达到吸附平衡后 MB 染料的起始质量浓度 (g/L) 和在不同反应时间 (t , min) 后的实际质量浓度 (g/L), k 为准一级动力学常数] 可以计算出可见光下所有样品对 MB 染料的降解速率常数 (k), 结果如图 6c 所示。经过计算可知, $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的降解速率常数为 0.0144 min^{-1} , 是 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ($k = 0.0082 \text{ min}^{-1}$) 的 1.76 倍, 表明 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化活性优于 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 。经过等离子体改性后, AP1.1、AP1.0、AP0.9 三元复合材料光降解速率常数分别为 0.0319 、 0.0203 、 0.0197 min^{-1} , 均高于未处理的原始样品。其中, AP1.1 的降解速率常数分别是未处理 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 和 $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的 2.2 和 3.9 倍。实验证明, $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合半导体的构建以及对其进行等离子体改性均对提升材料的光催化活性有着促进作用。

光催化剂的稳定性决定了催化剂能否被长期使用, 因此也是评价催化剂性能的关键一环。通过再循环实验对低温等离子体改性后的复合光催化剂的稳定性进行考察。具体实验步骤为: 在光降解实验完成 70 min 后, 利用离心法分离出使用后的光催化剂并依次用乙醇和去离子水进行洗涤, 于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥, 再进行第 2 次的循环降解实验。3 次的循环降解实验结果如图 6d 所示。从图 6d 可以观察到, 在第 3 次循环后, 光催化剂对于 MB 的降解率仍高达 80.3%, 这说明 AP1.1 复合光催化剂具有较好的稳定性。



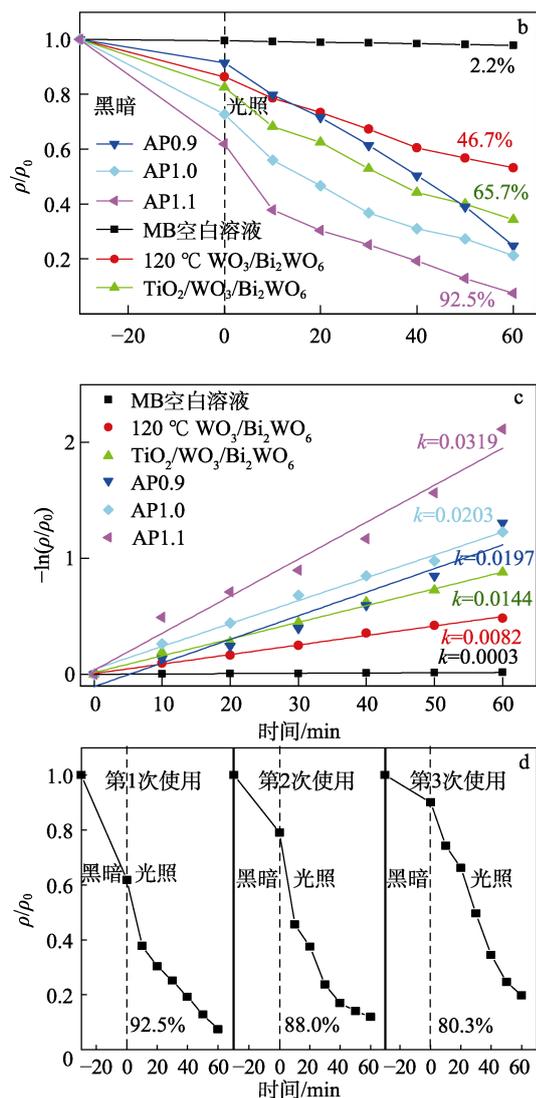


图 6 在可见光照射下, AP1.1 降解 MB 水溶液随反应时间变化的可见光吸收光谱 (a); 不同样品可见光催化降解 MB 水溶液的性能 (b); 降解 MB 的准一级动力学曲线 (c); AP1.1 样品可见光催化降解 MB 溶液的循环实验 (d)

Fig. 6 Absorption spectra of MB aqueous solution degraded by AP1.1 with reaction time under visible light irradiation (a); Catalytic degradation of MB aqueous solution by visible light of different samples (b); Corresponding pseudo first-order kinetic curves under visible light irradiation (c); Cycling experiment of photocatalytic degradation of MB over AP1.1 under visible light irradiation (d)

3 结论

以水热温度为 120 °C 所合成的高活性 WO₃/Bi₂WO₆ 纳米片为基质, 通过简单的水热法将锐钛矿 TiO₂ 纳米颗粒 (质量分数为 10.7%) 负载在 WO₃/Bi₂WO₆ 纳米片的表面, 得到了 TiO₂/WO₃/Bi₂WO₆ 三元复合材料, 并且采用一种高密度管状等离子体放电装置对其进行表面改性。从形貌和发光强度上

可以看出, 所构建的 TiO₂/WO₃/Bi₂WO₆ 半导体复合结构有利于空穴的转移, 提高了电子的注入速率, 进而极大地增强了光催化剂的活性。等离子体改性对提升复合材料的光催化活性有着促进作用, 经等离子体改性处理后, 三元复合材料的吸收边向可见光红移, 可见光响应增强, 放电电压的增加有助于提高复合材料的光催化活性。AP1.1、AP1.0、AP0.9 三元复合材料光降解速率常数分别为 0.0319、0.0203、0.0197 min⁻¹, 均高于未处理的原始样品。其中, AP1.1 的降解速率常数是未处理 TiO₂/WO₃/Bi₂WO₆ 和 WO₃/Bi₂WO₆ 的 2.2 和 3.9 倍。等离子体改性 TiO₂/WO₃/Bi₂WO₆ 复合光催化剂对于利用太阳能降解废水中的有机污染物有潜在的利用价值。

参考文献:

- [1] YAN Z L, GUO H Z, YONG G Z, *et al.* Highly efficient and mild electrochemical incineration: Mechanism and kinetic process of refractory aromatic hydrocarbon pollutants on superhydrophobic PbO₂ anode[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44: 7921-7927.
- [2] LI M, CHEN Y, LI W, *et al.* Ultrathin anatase TiO₂ nanosheets for high-performance photocatalytic hydrogen production[J]. *Small*, 2017, 13(16): 1604115.
- [3] MOON S Y, SONG H C, GWAG E H, *et al.* Plasmonic hot carrier-driven oxygen evolution reaction on Au nanoparticles/TiO₂ nanotube arrays[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(47): 22180-22188.
- [4] ZHAO Y X, ZHAO Y F, SHI R, *et al.* Tuning oxygen vacancies in ultrathin TiO₂ nanosheets to boost photocatalytic nitrogen fixation up to 700 nm[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(16): 806482.
- [5] CAI J J, ZHOU M H, PAN Y W, *et al.* Extremely efficient electrochemical degradation of organic pollutants with co-generation of hydroxyl and sulfate radicals on Blue-TiO₂ nanotubes anode[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 257: 117902.
- [6] YUAN Y, HUANG G F, HU W Y, *et al.* Construction of g-C₃N₄/CeO₂/ZnO ternary photocatalysts with enhanced photocatalytic performance[J]. *The Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 106: 1-9.
- [7] ZHAO T, QIAN R F, ZHOU G D, *et al.* Mesoporous WO₃/TiO₂ spheres with tailored surface properties for concurrent solar photocatalysis and membrane filtration[J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 128344.
- [8] SANCHEZ-TOVAR R, BLASCO-TAMARIT E, IBANEZ-ARLANDIS L, *et al.* Novel TiO₂-WO₃ self-ordered nanotubes used as photoanodes: Influence of Na₂WO₄ and H₂O₂ concentration during electrodeposition[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2021, 415: 127124.
- [9] IBRAHIM Y O, GONDAL M A. Visible-light-driven photocatalytic performance of a Z-scheme based TiO₂/WO₃/g-C₃N₄ ternary heterojunctions[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 505: 111494.
- [10] DU J, WANG Z, LI Y H, *et al.* Establishing WO₃/g-C₃N₄ composite for "Memory" photocatalytic activity and enhancement in photocatalytic degradation[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(5): 1167-1173.
- [11] LI G, HOU J J, ZHANG W L, *et al.* Graphene-bridged WO₃/MoS₂ Z-scheme photocatalyst for enhanced photodegradation under visible light irradiation[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 246: 122827.
- [12] YAN M, WU Y L, ZHU F F, *et al.* The fabrication of a novel Ag₃VO₄/WO₃ heterojunction with enhanced visible light efficiency in the photocatalytic degradation of TC[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(4): 3308-3315.
- [13] LIU H, ZHOU H L, LI H D, *et al.* Fabrication of Bi₂S₃@Bi₂WO₆/WO₃ ternary photocatalyst with enhanced photocatalytic performance: Synergistic effect of Z-scheme/traditional heterojunction and oxygen vacancy[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,

- 2019, 95: 94-102.
- [14] LI J Q, HAO H J, ZHU Z F. Construction of g-C₃N₄-WO₃-Bi₂WO₆ double Z-scheme system with enhanced photoelectrochemical performance[J]. *Materials Letters*, 2016, 168: 180-183.
- [15] JI B, ZHAO W F, DUAN J L, *et al.* Synthesis of TiO₂/WO₃ on nickel foam for the photocatalytic degradation of ethylene[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35: 581-589.
- [16] ZHOU H R, WEN Z P, LIU J, *et al.* Z-scheme plasmonic Ag decorated WO₃/Bi₂WO₆ hybrids for enhanced photocatalytic abatement of chlorinated-VOCs under solar light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 242: 76-84.
- [17] WISZ G, SAWICKA-CHUDY P, YAVORSKYI R, *et al.* TiO₂/Cu₂O heterojunctions for photovoltaic cells application produced by reactive magnetron sputtering[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 35: 552-557.
- [18] HUNG W H, TENG Y J, TSENG C M, *et al.* Enhanced patterned cocatalyst TiO₂/Fe₂O₃ photoanodes for water-splitting[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2021, 16(1): 76.
- [19] HOU H L, GAO F M, WANG L, *et al.* Superior thoroughly mesoporous ternary hybrid photocatalysts of TiO₂/WO₃/g-C₃N₄ nanofibers for visible-light-driven hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 6276.
- [20] WANG Q, ZHANG W M, HU X R, *et al.* Hollow spherical WO₃/TiO₂ heterojunction for enhancing photocatalytic performance in visible-light[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 40: 101943.
- [21] KUMAR S G, RAO KSR K. Tungsten-based nanomaterials(WO₃ & Bi₂WO₆): Modifications related to charge carrier transfer mechanisms and photocatalytic applications[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 355: 939-958.
- [22] LIU Z Y, WANG Q Y, RONG W Q, *et al.* CTAB assisted hydrothermal preparation of Bi₂WO₆-WO₃ nanosheets on TiO₂ nanotube arrays for photo electro catalytic applications[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 200: 191-197.
- [23] LIU X H, HUA R N, NIU J H, *et al.* N₂ plasma treatment TiO₂ nanosheets for enhanced visible light-driven photocatalysis[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 881: 160509.
- [24] LI X J, QIAO G J, CHEN J R. Titanium oxide modified by plasma and red-shift of its response spectrum[J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19(3): 220-224.
- [25] GUO H, LI Z, XIANG L R, *et al.* Efficient removal of antibiotic thiamphenicol by pulsed discharge plasma coupled with complex catalysis using graphene-WO₃-Fe₃O₄ nanocomposites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123673.
- [26] SHI D Q, XU W, MIAO C Y, *et al.* A high-activity nitrogen plasma flow source for deposition of silicon nitride films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 294: 194-200.
- [27] LI S L, MA C Y, ZHANG Q Y, *et al.* Ion nitriding of pure iron using high-density plasma beam generated by a tubular plasma source[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 309: 47-53.
- [28] ZHANG M M, CUI L, LI B S, *et al.* Ultrathin oxygen-vacancy abundant WO₃ decorated monolayer Bi₂WO₆ nanosheet: A 2D/2D heterojunction for the degradation of Ciprofloxacin under visible and NIR light irradiation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 556: 557-567.
- [29] HAO W M, ZHAO L, LI X Q, *et al.* Cu nanoclusters incorporated mesoporous TiO₂ nanoparticles: An efficient and stable noble metal-free photocatalyst for light driven H₂ generation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46: 6461-6473.
- [30] GUO X H, YANG H M, LIU J Y, *et al.* Synthesis of Bi₂WO₆ composites by carbon adsorption for visible light photocatalytic degradation of metronidazole[J]. *Reaction Kinetics Mechanisms Catalysis*, 2017, 120: 809-820.
- [31] ZHU Z F, YAN Y, LI J Q. One-step synthesis of flower-like WO₃/Bi₂WO₆ heterojunction with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 51(4): 2112-2120.
- [32] ZHANG L S, WANG H L, CHEN Z G, *et al.* Bi₂WO₆ micro/nano-structures: Synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 106(1/2): 1-13.
- [33] NAVARRETE-MAGAÑA M, ESTRELLA-GONZÁLEZ A, MAY-IX L, *et al.* Improved photocatalytic oxidation of arsenic (III) with WO₃/TiO₂ nanomaterials synthesized by the sol-gel method[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 282: 111602.
- [34] XIAO X, GUO S K, DING C, *et al.* CsPbBr₃@TiO₂ core-shell structure nanocomposite as water stable and efficient visible-light-driven photocatalyst[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, 36(5): 507-512.
- [35] KAVITHA S, JAYAMANI N, BARATHI D. A study on preparation of unique TiO₂/Cu₂O nanocomposite with highly efficient photocatalytic reactivity under visible-light irradiation[J]. *Materials Technology*, 2021, 36(11): 670-683.
- [36] HUANG Y K, KOU S W, ZHANG X T, *et al.* Facile fabrication of Z-scheme Bi₂WO₆/WO₃ composites for efficient photodegradation of bisphenol A with peroxy mono sulfate activation[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(4): 724.
- [37] WANG R, XU M, XIE J W, *et al.* A spherical TiO₂-Bi₂WO₆ composite photocatalyst for visible-light photocatalytic degradation of ethylene[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 602: 125048.
- [38] CHEN X, LI Y X, LI L. Facet-engineered surface and interface design of WO₃/Bi₂WO₆ photocatalyst with direct Z-scheme heterojunction for efficient salicylic acid removal[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508: 144796.
- [39] LIU Y H, KONG L, GUO X, *et al.* Surface oxygen vacancies on WO₃ nanoplate arrays induced by Ar plasma treatment for efficient photoelectrochemical water oxidation[J]. *The Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, 149: 109823.
- [11] HUANG Y L, TIAN Y H, HANG C J, *et al.* Self-limited nanosoldering of silver nanowires for high-performance flexible transparent heaters[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(24): 21850-21858.
- [12] DUAN H G, BERGGREN K K. Directed self-assembly at the 10 nm scale by using capillary force-induced nanocoheesion[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(9): 3710-3716.
- [13] HU Y L, LAO Z X, CUMMING B P, *et al.* Laser printing hierarchical structures with the aid of controlled capillary-driven self-assembly[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(22): 6876-6881.
- [14] CHENG S F, ROBBINS M O. Capillary adhesion at the nanometer scale[J]. *Physical Review E*, 2014, 89(6): 1-16.
- [15] LIU Y, ZHANG J M, GAO H, *et al.* Capillary-force-induced cold welding in silver-nanowire-based flexible transparent electrodes[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(2): 1090-1096.
- [16] ZHANG K, LI J, FANG Y S, *et al.* Unraveling the solvent induced welding of silver nanowires for high performance flexible transparent electrodes[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(27): 12981-12990.
- [17] ZHANG Y, GUO J N, XU D, *et al.* One-pot synthesis and purification of ultralong silver nanowires for flexible transparent conductive electrodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(30): 25465-25473.
- [18] JIN Y X, WANG K Q, CHENG Y R, *et al.* Removable large-area ultrasmooth silver nanowire transparent composite electrode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(5): 4733-4741.
- [19] CHAE W H, SANNICOLO T, GROSSMAN J C. Double-sided graphene oxide encapsulated silver nanowire transparent electrode with improved chemical and electrical stability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(15): 17909-17920.