

WO₃/TiO₂ 光催化剂的制备及光催化产氢性能研究

宋佳玲¹, 浦婷婷¹, 薛亚楠², 王晨晖³, 方学友¹, 崔立峰¹

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院 环境与低碳科学研究中心, 上海 200093; 2. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093; 3. 中国石油管道局工程有限公司, 河北 廊坊 065000)

摘要: 针对催化剂 TiO₂ 禁带宽度较宽、光响应范围较窄的问题, 对 TiO₂ 进行改性, 采用溶胶凝胶法制备了不同复合比例的 WO₃/TiO₂ 催化剂以提高 TiO₂ 的光催化活性。应用 SEM, BET, XRD, UV-Vis, FT-IR 等方法对催化剂进行表征, 分析了不同复合比对 WO₃/TiO₂ 样品形貌、晶型、比表面积和产氢速率的影响。当入射波长为 300~600 nm, 2% WO₃/TiO₂ 的吸光度大于 TiO₂ 的吸光度, 吸收带边红移。通过 300 W 氙灯照射进行光解水制氢的测试, 评价了不同 WO₃/TiO₂ 样品的光催化分解水产氢活性。结果表明: 复合比为 2% 时, WO₃/TiO₂ 的光解水产氢活性最佳, 最高可达 14 445.3 μmol/(h·g), 其产氢速率是 TiO₂ 的 10 倍, 同时探讨分析了光催化反应机理。这将在太阳能光解水产氢领域有着广泛的应用前景。

关键词: TiO₂; WO₃; 半导体复合; 光解水制氢

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2017)03-0055-06

Preparation and photocatalytic H₂ – production performance of WO₃/TiO₂ photocatalyst

SONG Jialing¹, PU Tingting¹, XUE Yanan², WANG Chenhui³, FANG Xueyou¹, CUI Lifeng¹

(1. Environment and Low – Carbon Research Center, School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 3. China Petroleum Pipeline Bureau Company Limited, Langfang 065000, China)

Abstract: In order to enhance the photocatalytic activity of TiO₂ which has a wide band gap width but a narrow range in light responsive region, a series of WO₃/TiO₂ composite photocatalysts with different composite proportions were prepared by a sol – gel method. The prepared samples were characterized by Scanning Electron Microscopy, N₂ physical adsorption, X – ray diffraction, UV – visible spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. The effects of different composite proportions on the morphology, crystal structure, specific surface area and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ were investigated. The photocatalytic activity of the samples was evaluated by photo – catalysis water splitting under 300W Xenon lamp. In addition, the reaction mechanism over the composite catalyst was discussed. The results showed that, when λ was 300 to 600 nm, the absorbance of 2% – WO₃/TiO₂ was greater than the absorbance of TiO₂, the absorption band edge was redshifted. As the composite ratio was 2%, the hydrogen photolysis aquatic activity of WO₃/TiO₂ was the best, with a highest value of 14445.3 μmol/(h·g), concentration of WO₃ showed 10 times photocatalytic activity compared to pure TiO₂. The photocatalyst technology would have extensive applications in the field of water splitting by solar light.

Key words: titanium dioxide; tungsten trioxide; semiconductor composite; photocatalysis water splitting

收稿日期: 2016-11-02; 修回日期: 2017-01-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51528202、51671136)

作者简介: 宋佳玲(1992-), 女, 安徽安庆人, 硕士研究生, 主要从事新型环保材料的研究。

通讯作者: 崔立峰(1980-), 男, 河南洛阳人, 博士, 教授, 主要从事新型环保材料、锂离子电池电极材料的研究。

1 研究背景

构建可再生新能源体系已经成为全世界解决能源短缺和环境污染问题的重大战略之一^[1]。氢气因其具有燃烧值高、可再生、零污染等优点而被誉为最理想的绿色能源。太阳能光解水产氢为日益严峻的能源短缺问题提供了一个有吸引力和有效的解决方式^[2-3]。1972 年日本科学家 Fujishima 和 Honda 在 TiO_2 电极上发现光电解水产氢现象,此后, TiO_2 备受关注。但是 TiO_2 禁带宽度较宽 ($E_g = 3.2 \text{ eV}$),其光响应范围在紫外光区,这一特征严重限制了 TiO_2 的广泛应用。目前主要通过改变 TiO_2 的物理结构性质和能级结构对其进行改性,如通过制备方法改变催化剂的粒径和形貌^[4];或者改变能级结构,例如:光化学沉积^[5]、金属离子掺杂^[6]、半导体复合等^[7-10]。其中,半导体复合一方面可以保持单半导体的性能,另一方面还能提高材料的性能,拓宽半导体材料的使用范围^[8]。

半导体光解水制氢技术因其具有低成本、操作简单及无二次污染等优点而成为研究的热点。由于不同半导体材料的能级位置不同,彼此间存在能级差,因此半导体复合后可以使光生电子空穴对发生分离、转移和传递。 WO_3 ^[11-12] 是一种 n 型半导体,其禁带宽度为 2.7 eV 。 TiO_2 和 WO_3 的价带和导带能级位置存在差异, TiO_2 与 WO_3 复合^[13] 不仅可以增大催化剂比表面积,还能增多催化剂表面羟基数量,抑制光生电子空穴的复合。

实验采用溶胶-凝胶法^[14]制备了不同复合比例的 WO_3/TiO_2 催化剂,分析了不同复合比对 WO_3/TiO_2 的结构、表面性质、光解水产氢性能的影响。

2 实验内容

2.1 WO_3/TiO_2 催化剂的制备

分别量取 30 mL 乙醇 (AR, 国药集团) 和 30 mL 钛酸四正丁酯 (国药集团),置于烧杯中,将烧杯放在 60°C 恒温水浴锅中强烈搅拌 1 h,然后滴加 3 mL 0.5 mM 盐酸溶液,继续搅拌 0.5 h,使钛酸四正丁酯充分水解,得到含钛前驱体溶液 A。按照 $n(\text{WO}_3):n(\text{TiO}_2) = 0.00、0.01、0.02、0.03、0.05、0.08$ 称取钨酸铵,将钨酸铵和柠檬酸 (按质量比 1:3) 溶于 15 mL 去离子水中,得含钨前驱体溶液 B。将 B 溶液缓慢滴加至 A 溶液中,充分形成凝胶。然后将所得凝胶在室温条件下老化一天,接着用去离子水和无水乙醇洗涤数次以去除 Cl^- 。将离心洗涤好的样品放

入烘箱中在 80°C 下干燥过夜,充分研磨。最后将所得粉末放入马弗炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 500°C 焙烧 5 h,得到复合比例分别为 0%,1%,2%,3%,5%,8% 的 WO_3/TiO_2 催化剂。纯的 WO_3 样品通过直接直接在马弗炉中焙烧钨酸铵所制的,焙烧条件为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 500°C 焙烧 5 h。

2.2 样品的表征

样品的形貌用扫描电子显微镜 (SEM, XL30 型, 荷兰飞利浦) 观察。样品的 X 射线衍射 (XRD) 在德国公司 D8 Advanced 型 X 射线衍射仪上分析。测试条件为铜靶 K_α 射线 $= 1.05406 \text{ \AA}$; 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA; 广角测试扫描范围 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$, 扫描速率 $3^\circ/\text{min}$ 。样品的紫外可见吸收光谱采用 Shimadzu 公司 UV-2006 型紫外可见分光光度计分析 (硫酸钡为参比, 测试波长 λ 为 $200 \sim 800 \text{ nm}$)。

样品比表面积和孔径分布的测定在贝士德公司 SH-2000PS4 型孔径分析仪上进行, 计算参考 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型。样品表面羟基通过傅里叶红外光谱 (FT-IR, 美国热电公司, Nicolet/iS10 型) 分析得出, 样品与溴化钾 (质量比约为 1:100) 混合压片制样。

2.3 光催化分解水产氢反应

光催化分解水产氢实验在光催化反应系统 (HSX-F/UV 300, 北京纽比特科技有限公司) 中进行。依次在反应器中加入 0.01 g 样品, 10 mL 去离子水, 2 mL 三乙醇胺 (国药集团, AR), 2 mL 氯铂酸 (1 g/L , 国药集团, AR) 溶液。然后打开磁力搅拌器, 使样品在溶液中均匀分散; 通 N_2 吹扫 30 min 以赶走反应容器中空气; 接着打开循环冷却水和 300 W 氙灯, 连续光照反应 3 h, 每隔 0.5 h 从反应器中自动采集气体样品, 使用气相色谱 (GC9800, 上海科创色谱仪器有限公司, TCD, 5 A 分子筛) 在线分析 H_2 含量。

3 结果与讨论

3.1 样品表征结果

3.1.1 SEM 结果 图 1 分别为纯 TiO_2 和 2% WO_3/TiO_2 的 SEM 图。可以看出钛酸四正丁酯水解后 500°C 直接焙烧得到的 TiO_2 样品容易团聚, 主要是样品烧结引起的团聚。但复合 2% WO_3 后, 样品团聚现象减弱, 颗粒变小, 分散均匀, 这有利于样品均匀分散在悬浮液中, 充分利用光能。

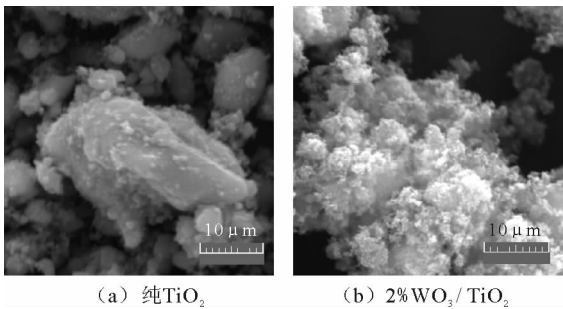


图 1 不同 WO₃/TiO₂ 样品的 SEM

3.1.2 XRD 结果 图 2 为不同复合比的 WO₃/TiO₂ 样品的 XRD 谱。从图 2 中可以看出,在 25.36°、37.93°、48.14°、54.22°和 62.92°处有 5 个明显的衍射峰,对应于锐钛矿相 TiO₂ (PDF No. 21-1272) 的 (101)、(004)、(200)、(105) 及 (204) 衍射面,表明样品结晶度高。在复合样品的 XRD 的图谱上均未出现 WO₃ 的特征衍射峰,可能是由于 WO₃ 的结晶度不高,特征峰被 TiO₂ 掩盖^[15]。

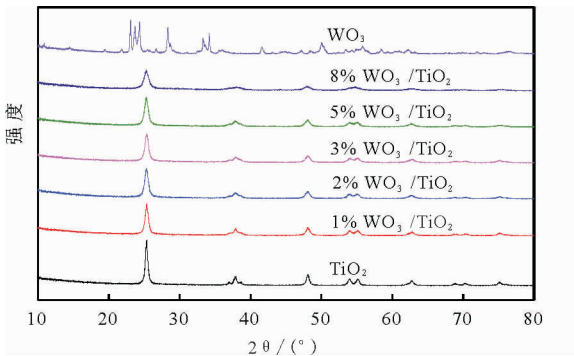


图 2 不同 WO₃/TiO₂ 样品的 XRD 谱

从图 2 还可看出,样品的衍射峰强度和峰形尖锐程度随着复合比例的增大而逐渐降低,表明样品平均晶粒减小。为了进一步研究 WO₃ 的复合与样品平均晶粒尺寸之间的关系,根据 Scherrer 公式和 TiO₂ 的最强特征衍射峰 (101) 晶面的半峰宽数据,可计算出 TiO₂ 的平均晶粒大小,结果见表 1。由表 1 可见 TiO₂ 粒径随着 WO₃ 的复合有所减小,这与研究结果一致^[16]。复合 WO₃ 后,催化剂晶粒大小在 12~15 nm 范围内,有报道表明 TiO₂ 光催化反应最佳晶粒尺寸范围从 7 到 15^[17]。表明 WO₃ 在一定程度上抑制 TiO₂ 粒子的长大,这可能是由于 W⁶⁺ 的半径 (0.068 nm) 与 Ti⁴⁺ 的半径 (0.083 nm) 相近, TiO₂ 的晶格中复合了部分 W⁶⁺,从而 TiO₂ 晶粒大小被抑制。

3.1.3 BET 结果 2% WO₃/TiO₂ 的 N₂-吸附脱附曲线和孔径分布图如图 3 所示。当相对压力为 0.5

~0.98 时,吸附等温曲线出现了明显的抬升。综合分析图 3 左上角的孔径分布图,可以看出 2% WO₃/TiO₂ 样品存在不同形式的孔径,这主要是溶胶凝胶条件下,WO₃ 与 TiO₂ 复合引起的。根据表 1 可得出,当复合量为 2% 时,样品的比表面最大,为 71.74 m²/g;平均孔径最大,为 21.12 nm。比表面积的增加可接收更多的光能,有效利用光能。

表 1 不同 WO₃/TiO₂ 的平均晶粒尺寸,平均孔径和比表面积

样品	平均晶粒尺寸/nm	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
TiO ₂	20.5	49.48	23.56
WO ₃	40.3	1.401	86.21
1% WO ₃ /TiO ₂	14.8	69.23	18.76
2% WO ₃ /TiO ₂	13.2	71.74	21.12
3% WO ₃ /TiO ₂	13.8	66.73	10.05
5% WO ₃ /TiO ₂	12.5	57.35	9.01
8% WO ₃ /TiO ₂	12.4	49.44	7.64

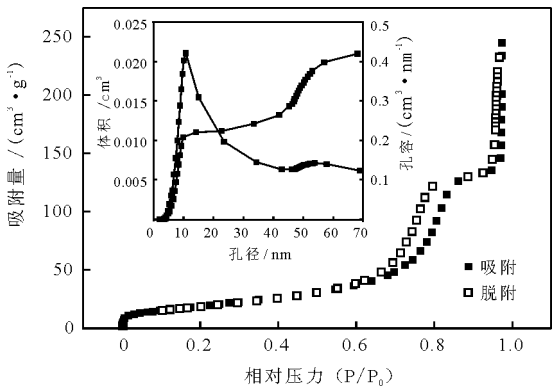


图 3 2% WO₃/TiO₂ 样品的 N₂-吸附脱附曲线和孔径分布图

3.1.4 UV-Vis 结果 UV-Vis 属于一种简易快捷的检测催化剂光化学性能方法,可直观通过 UV-Vis 谱图得出催化剂对不同波长光的吸收情况。图 4 为不同 WO₃/TiO₂ 样品的 UV-Vis 谱图。根据谱图分析得出 TiO₂ 对波长为 300~375 nm 的紫外光吸收较强,在可见光范围内不响应。TiO₂ 在 WO₃ 复合的作用下,吸收边向长波方向移动,当增加复合比例,红移偏移幅度减小。2% WO₃/TiO₂ 的光吸收能力最强。可能是由于 WO₃ 与 TiO₂ 复合后,部分 W⁶⁺ 在 TiO₂ 中产生了缺陷氧空位^[18],导致光响应范围扩宽。

3.1.5 FT-IR 结果 图 5 为不同 WO₃/TiO₂ 样品的傅里叶变换红外光谱图 (FT-IR) 谱。图 5 中出现了游离水的 H-O-H 弯曲振动峰和 O-H 峰,分别与

波数约为 $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰对应^[19]。在 WO_3/TiO_2 样品的 FT-IR 图谱未发现 WO_3 的吸收峰(798 cm^{-1} 和 722 cm^{-1})^[20],可能由于 WO_3 与 TiO_2 两者之间产生的强相互作用,使得 WO_3 的特征吸收峰消失。从 FT-IR 图谱可以看出所有样品在波数约为 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 出现一个较宽的吸收与 TiO_2 表面羟基(OH)的特征伸缩振动峰对应。从图 5 中还可以看出复合比例为 2%,3%,5%,8% 的 WO_3/TiO_2 样品表面羟基峰依次变宽变强,表面羟基在催化剂复合作用下增多了。可能由于复合 WO_3 后, WO_3/TiO_2 样品比表面积等表面性能被改善了。在光催化氧化反应中,催化剂表面羟基对光催化性能起着至关重要的作用,因为表面羟基不仅可使自身捕获空穴还可增强 O_2 对电子的捕获能力,从而生成更多的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。羟基自由基($\cdot\text{OH}$)是起催化氧化作用的主要活性基团之一, WO_3 与 TiO_2 复合可增多表面羟基数,提高光催化性能。

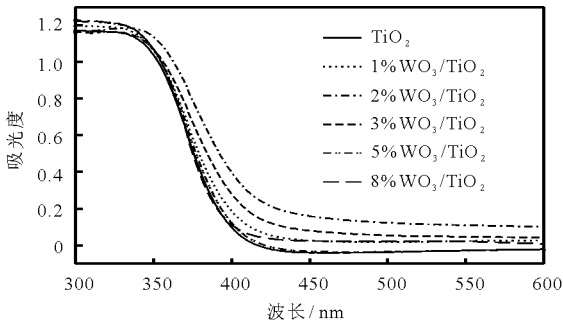


图 4 不同 WO_3/TiO_2 样品的 UV-Vis 谱

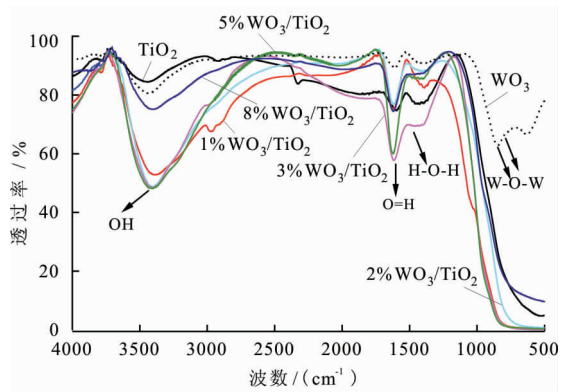


图 5 不同 WO_3/TiO_2 样品的 FT-IR 谱

3.1.6 PL 结果 为了研究 WO_3/TiO_2 的复合对光生电子与空穴复合的影响,实验分析了不同 WO_3/TiO_2 样品的光致发光谱(PL),如图 6。由于电子和空穴在表面陷阱位点(氧空位)重组,纯 TiO_2 在波长范围 $440\sim 500\text{ nm}$ 出现强峰。从图 6 中可看出复合 WO_3 后, WO_3/TiO_2 样品在可见光区域的发光峰

位置没有发生变化,但位于 400 nm 的紫外峰出现了明显的红移现象,说明复合催化剂可在一定程度上阻止催化剂表面光生电子空穴对复合。在 $440\sim 600\text{ nm}$ 发光峰范围内 2% WO_3/TiO_2 的强度有所增强,其原因在于 WO_3 与 TiO_2 复合后, W^{6+} 与 TiO_2 之间发生了相互作用,增加了催化剂的不饱和键和悬键的数量。

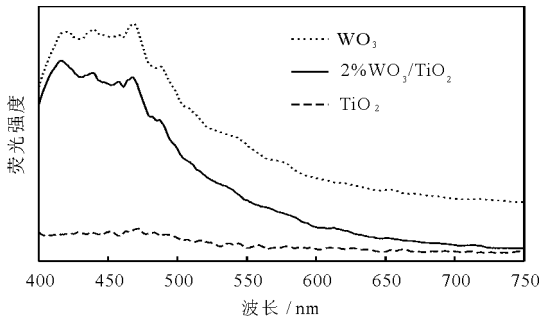


图 6 不同 WO_3/TiO_2 样品的 PL 谱

3.2 光催化产氢性能研究

实验通过在 300 W 氙灯照射下进行光解水制氢来测试不同 WO_3/TiO_2 样品的光催化活性。图 7 给出了不同 WO_3/TiO_2 样品的光催化产氢量和平均产氢速率与时间的关系曲线图。纯的 TiO_2 和 WO_3 的平均产氢速率分别为 $1\,417.9\text{ }\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 和 $476.9\text{ }\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$,这主要是因为 TiO_2 的光响应范围较窄, WO_3 的导带位置较低,容易发生光生电子空穴复合,导致纯 TiO_2 和 WO_3 单独作为催化剂光解水产氢时效率不高^[21]。当 TiO_2 与 WO_3 复合后,样品的活性有明显的提高,可能是由于复合半导体的表面羟基数量增多。随着 WO_3 复合比例的增加,产氢速率逐渐增快,当复合比例为 2% 时达最大,平均产氢速率为 $14\,445.3\text{ }\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$,当复合比例继续增加到 8% 时,平均产氢速率降低到 $3\,400.8\text{ }\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。这是因为复合比例过高不利于 WO_3 在 TiO_2 上高度分散,同时还会产生缺陷,为光生电子空穴对提供复合中心,降低光催化活性。

催化剂的另一个核心指标是稳定性,为了更深层次的研究 WO_3/TiO_2 样品的使用寿命和稳定性,进行了光催化分解水产氢循环实验。图 8 是 2% WO_3/TiO_2 样品的循环图,光解水产氢反应体系每 3 h 进行一次循环,共进行 4 次,共 12 h 。此过程实验开始前添加催化剂和牺牲剂,循环实验期间不继续添加,4 次循环实验产氢速率分别为: $14\,445.3$ 、 $13\,857.2$ 、 $13\,607.1$ 、 $12\,992.8\text{ }\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$,呈现稳定的趋势,表明该样品稳定性高,使用寿命长。

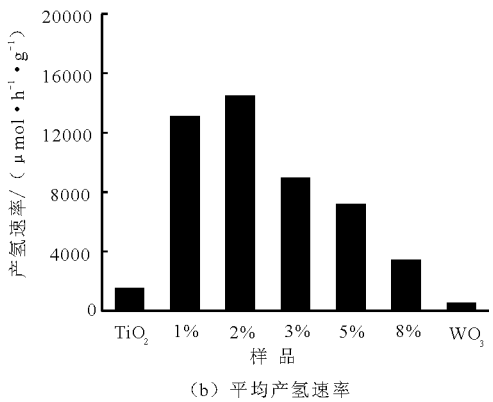
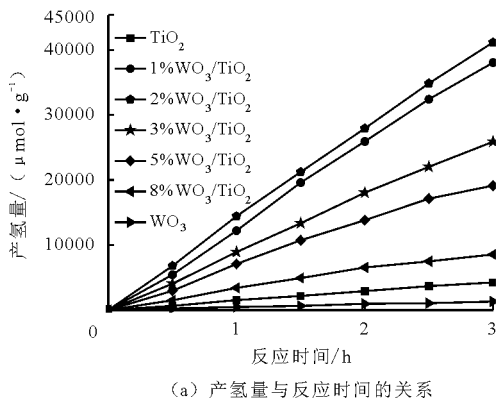


图 7 不同 WO₃/TiO₂ 样品光催化产氢量及平均产氢速率

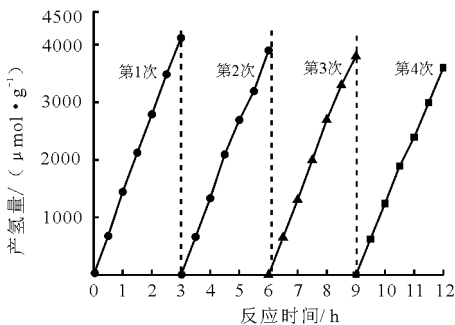


图 8 2% WO₃/TiO₂ 循环产氢关系图

3.3 光催化反应机理

图 9 为光激发下 WO₃/TiO₂ 复合光催化剂光生电子空穴分离示意图。TiO₂ 只能利用太阳能中的紫外线能量,因为它的光响应范围为紫外区(禁带宽度 $E_g = 3.2\text{ eV}$)。WO₃ 是一种 n 型半导体,其禁带宽度为 2.7 eV ^[21]。

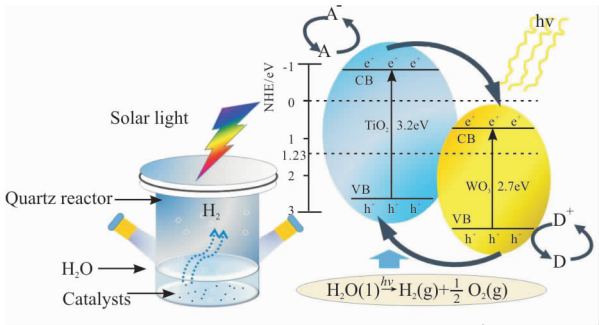


图 9 WO₃/TiO₂ 催化剂的光催化机理

如图 9 所示,TiO₂ 和 WO₃ 的禁带宽度以及价带和导带能级位置不同,两者复合后,复合催化剂在光激发条件下发生电子跃迁。因此 TiO₂ 导带上被激发的电子迁移到 WO₃ 导带上,能级较高 TiO₂ 价带上则聚集了空穴,WO₃ 表面聚集的电子可捕获 O₂ 作用生成 O²⁻ 和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[20,22-23]。

另一方面,由于 W⁶⁺ 具有 Lewis 和 Brønsted 酸性位^[9],因此复合催化剂具有表面酸性。此性质可使催化剂成为俘获未成对的电子的中心,故能吸附更多的 O₂ 产生 O²⁻ 和($\cdot\text{OH}$),提高 WO₃/TiO₂ 光解水制氢的效果。

4 结 论

(1)采用溶胶凝胶法成功制备了不同的 WO₃/TiO₂ 样品。分析了不同复合比对 WO₃/TiO₂ 样品晶型、比表面积和催化活性的影响。

(2)研究结果表明 WO₃ 高度分散在 TiO₂ 上,复合适量的 WO₃ 可有效抑制光生电子与空穴的复合,增加羟基自由基的数量。通过 300 W 氙灯照射进行光解水制氢的测试,评价了不同 WO₃/TiO₂ 光解水产氢的活性,结果表明 WO₃ 与 TiO₂ 复合比为 2% 时,光催化分解水产氢速率最高,可达 $14\,445.3\text{ }\mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g})$,产氢速率是纯 TiO₂ 的 10 倍。

(3)在后续研究中,可以采用 WO₃ 对 TiO₂ 进行改性,以提高 TiO₂ 的光催化活性,这将为利用太阳能光解水制氢提供理论分析和指导。

参考文献:

[1] Du Pingwu,Eisenberg R . Catalysts made of earth – abundant elements (Co,Ni,Fe) for water splitting: Recent progress and future challenges[J]. Energy & Environmental Science,2012,5(3) :6012 – 6021.

[2] 谭 君,王 平,闫书一. TiO₂ 光解水制氢的研究进展[J]. 四川化工,2008,11(4) :8 – 10.

[3] Maeda K,Domen K. Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges [J]. Journal of Physical Chemistry Letters,2010,1(18) :2655 – 2661.

[4] Liu Li, Qi Yuehong, Hu Jinshan, et al. Efficient visible-

- light photocatalytic hydrogen evolution and enhanced photostability of core@ shell $\text{Cu}_2\text{O} @ \text{g} - \text{C}_3\text{N}_4$ octahedra [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351: 1146 – 1154.
- [5] Zhang Wei, Zhou Li, Deng Huiping. Ag modified $\text{g} - \text{C}_3\text{N}_4$, composites with enhanced visible – light photocatalytic activity for diclofenac degradation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 423: 270 – 276.
- [6] Zheng Jianyun, Bao Shanhu, Zhang Xiaoli, et al. Pd – Mg-Nix nanospheres/black – TiO_2 porous films with highly efficient hydrogen production by near – complete suppression of surface recombination [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 2015, 183: 69 – 74.
- [7] Ran Jingrun, Zhang Jun, Yu Jianguo, et al. Cheminform abstract: Earth – abundant cocatalysts for semiconductor – based photocatalytic water splitting [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(22): 7787 – 7812.
- [8] 常飞, 张敏, 王刚, 等. 二氧化钛纳米复合光催化材料的制备及活性研究 [J]. *水资源与水工程学报*, 2012, 23(6): 35 – 38.
- [9] Wu Mingchung, Hiltunen J, Sápi A, et al. Nitrogen – doped anatase nanofibers decorated with noble metal nanoparticles for photocatalytic production of hydrogen [J]. *American Chemical Society Nano*, 2011, 5(6): 5025 – 5030.
- [10] 李静, 周仕林, 张章堂. TiO_2 /石墨烯复合光催化剂的制备及其吸附与光催化降解性能 [J]. *水资源与水工程学报*, 2013, 24(3): 102 – 104.
- [11] Liu Xien, Wang Fengying, Wang Qing. Nanostructure – based WO_3 photoanodes for photoelectrochemical water splitting [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(22): 7894 – 7911.
- [12] Bignozzi C A, Caramori S, Cristino V, et al. Nanostructured photoelectrodes based on WO_3 : applications to photooxidation of aqueous electrolytes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(6): 2228 – 2246.
- [13] 刘阳, 王晟, 王駒, 等. WO_3/TiO_2 纳米棒复合材料的制备及其光催化活性 [J]. *催化学报*, 2010, 31(4): 485 – 489.
- [14] 王娟, 李晨, 徐博. 溶胶 – 凝胶法的基本原理, 发展及应用现状 [J]. *化学工业与工程*, 2009, 26(3): 273 – 277.
- [15] Yang Xinli, Dai Weilin, Guo Changwen, et al. Synthesis of novel core – shell structured WO_3/TiO_2 spheroids and its application in the catalytic oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by aqueous H_2O_2 [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 234(2): 438 – 450.
- [16] 李芳柏, 古国榜, 李新军, 等. WO_3/TiO_2 纳米材料的制备及光催化性能 [J]. *物理化学学报*, 2000, 16(11): 997 – 1002.
- [17] 蒋洪泉, 王鹏, 卢丹丹. Gd^{3+} 掺杂 TiO_2 纳米粉体的晶粒尺寸, 表面特性和光催化活性 [J]. *化工学报*, 2006, 57(9): 2194 – 2200.
- [18] Prabhu S, Nithya A, Mohan S, et al. Synthesis, surface acidity and photocatalytic activity of WO_3/TiO_2 nanocomposites: an overview [J]. *Materials Science Forum*, 2014, 781: 63 – 78.
- [19] 余长林, 杨凯, 舒庆, 等. WO_3/ZnO 复合光催化剂的制备及其光催化性能 [J]. *催化学报*, 2011, 32(4): 555 – 565.
- [20] 陈燕丹, 蔡碧琼, 黄明培. 纳米 WO_3 粉体制备工艺的研究与表征 [J]. *化工新型材料*, 2006, 34(S): 37 – 40.
- [21] Chen Xiaobo, Shen Shaohua, Guo Liejin, et al. Semiconductor – based photocatalytic hydrogen generation [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(11): 6503 – 6570.
- [22] Dahl M, Liu Yiding, Yin Yadong. Composite titanium dioxide nanomaterials [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9853 – 9889.
- [23] Tian Hua, Ma Junfeng, Li Kang, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange with W – doped TiO_2 synthesized by a hydrothermal method [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 112(1): 47 – 51.