

W-S-TiO₂/SBA-15 复合材料的表征 及其可见光降解性能

谷守扬, 陶红, 陈希, 黑晓慧, 卑蕾蕾
(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 利用介孔分子筛 SBA-15 的良好负载性和孔道均匀性, 以钛酸四丁酯、硫代硫酸钠、钨酸钠分别作为钛、硫、钨源, 水热合成了 W-S-TiO₂/SBA-15 材料。对材料进行 XRD、BET、SEM、XPS、UV-Vis 分析。结果显示 TiO₂ 的负载并没有破坏 SBA-15 的介孔结构, UV-Vis 分析发现掺杂 W、S 后, 合成材料对光的响应拓展到可见光区, XPS 分析证实了硫以阳离子 S⁶⁺ 进入 TiO₂ 晶格, 而 W 以同晶取代方式占据晶格中 Ti 的位置。光催化实验考察了材料 5h 内对 20mg/L 亚甲基蓝的去除效果, 结果显示可见光下 W-S-TiO₂/SBA-15 光催化效率分别是未掺杂样品和市售 Degussa P25 光催化剂的 3.7 和 7.2 倍, 具备良好的可见光催化能力。

关键词: W-S-TiO₂/SBA-15; 介孔材料; 光催化; 可见光

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-643X(2013)01-0073-05

Characterization and visible light photocatalytic activity of W-S-TiO₂/SBA-15 composite

GU Shouyang, TAO Hong, CHEN Xi, HEI Xiaohui, BEI Leilei

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In accordance with the good load property of SBA-15 and the uniformity of its channels, using tetrabutyl titanate, sodium thiosulfate and sodium tungstate as Ti, S and W source respectively, W-S-TiO₂/SBA-15 were synthesized by the ex-situ method under hydrothermal treatment and then characterized by XRD, BET, SEM, XPS and UV-Vis techniques. Results showed that the SBA-15 maintained complete mesoporous structure after loaded TiO₂ relatively. The results of UV-Vis show that co-doping W and S into TiO₂ induce the red-shift of its absorption edge to the visible-light region. The results of XPS show that S atoms as S⁶⁺ state enter the lattice of TiO₂, W ions and occupy the sites of Ti in crystal lattice by isomorphous replacement. The photocatalytic activity was evaluated by photocatalytic oxidation of 20mg/L methylene blue (MB) solutions under visible irradiation. The W-S-TiO₂/SBA-15 catalyst, especially, displays the highest degradation ability for MB under visible light irradiation, part of MB could be degraded within 5 h, which is almost 3.7 times of Degussa P25 and 7.2 times of the photocatalytic activity of TiO₂/SBA-15 respectively.

Key words: W-S-TiO₂/SBA-15; mesoporous; photocatalysis; visible light

0 引言

近年来持久性有机污染废水的治理问题亟待解决, 以 TiO₂ 光催化剂为代表光催化氧化有机物技术受到了人们的密切关注, 但是由于 TiO₂ 带隙较宽, 只能吸收太阳光中少量的紫外光, 且 TiO₂ 粉体的回收较为困难, 所以对其进行金属、非金属的改性, 并将其负载在硅基介孔分子筛上, 一方面可以使材料

的吸收波谱向可见光方向延伸, 另一方面可以形成高度分散、可分离回收的 TiO₂ 催化系统。

掺杂 W 能增加 TiO₂ 的可见光催化活性, W 与 TiO₂ 形成 W_xTi_{1-x}O₂ 结构能减小 TiO₂ 的禁带宽度^[1], 而且光照 TiO₂ 激发的电子会转移至能级较低的 WO₃ 导带上, 而空穴则在 TiO₂ 价带周围聚集, 这样便有效抑制了光生电子和空穴的复合^[2], Tian 等^[3] 研究表明掺杂钨后材料的电荷分离效率和表面酸度均得到提

收稿日期: 2012-11-26; 修回日期: 2013-01-07

基金项目: 上海市自然科学基金项目(10ZR1421300); 2012 年上海“大学生创新创业训练计划”项目(201210252090)

作者简介: 谷守扬(1986-), 男, 河南郑州人, 硕士研究生, 主要从事环境功能材料的研制及应用研究。

通讯作者: 陶红(1967-), 贵阳人, 博士, 教授, 从事环境功能材料的研制及其在水处理中的应用研究。

升。根据 Huang 的报道^[4],金属离子的掺杂会导致材料的热稳定性下降,而且金属往往会作为电子俘获中心而降低材料的光催化效率,所以其他的一些研究者采用非金属离子掺杂,以期降低 TiO₂ 的禁带宽度以及获得良好的光催化效率。Shen 等人^[5]合成的 N-W-TiO₂ 材料在可见光区产生了强烈吸收,并将吸收波长延伸至 650nm。而根据 Pan 的研究,F 掺杂可以增加材料的表面酸度,并且可以促进 Ti³⁺ 的形成^[6]。Ohno 等人^[7]对 TiO₂ 进行了非金属 S 的掺杂,研究发现 S-TiO₂ 对可见光下的吸收比 N-TiO₂ 和 C-TiO₂ 强,且当 S-TiO₂ 的热处理温度上升到 500℃,它对可见光吸收逐渐降低,到 700℃后吸收剧烈下降。Umebayashi 等人^[8]发现将 TiO₂ 掺杂 S 后,S 的 3p 态与 TiO₂ 的导带交叉增加了导带的带宽,导致禁带宽度缩小,此外,还证实了杂原子 N、S、C 的 p 轨道与 O 的 2p 轨道交叉,可以有效降低 TiO₂ 的禁带能量,从而改变材料的电导率和光学特性。

另外,将 TiO₂ 纳米晶固定于具有较高比表面积、良好水热性能的 SBA-15 有序介孔材料表面,一方面可以防止 TiO₂ 粉末流失,又易于分离、回收利用,另一方面确保了 TiO₂ 的高度分散性,并且提供了可观的比表面积,从而提高了材料的光催化效率。Yang 等采用后合成法制备出了 TiO₂/SBA-15,与纯 TiO₂ 相比,负载于 SBA-15 上的 TiO₂ 样品对亚甲基蓝的光降解能力提高很多。所以本研究用 SBA-15 将 TiO₂ 固定,同时引入 S 和 W 来增大 TiO₂ 的吸光范围,将吸光区间从紫外区间延伸至可见光区域,合成出一种新型 W-S-TiO₂/SBA-15 复合可见光光催化剂,对其进行 XRD、BET、SEM、XPS、UV-Vis 表征,并用亚甲基蓝(MB)作为目标污染物,研究合成材料的吸附性能和可见光催化能力,为持久性有机废水的治理提供一些基础数据。

1 实验部分

1.1 W-S-TiO₂/SBA-15 复合材料制备

(1)以三嵌段共聚物 P123 为模板剂,正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,根据文献报道的合成方法^[9],在酸性条件下合成硅基 SBA-15 介孔分子筛,其原料配比为 n(P123): n(HCl): n(H₂O): n(TEOS) = 0.0138: 4.8: 139: 1。具体合成步骤如下:称取 2 g P123,与 60 mL 2 mol/L 的盐酸和 15 mL 去离子水混合,于 38℃水浴中搅拌 4 h 使其溶解,然后缓慢加入 4.17 mL TEOS,继续搅拌 20 h,将混合液装入带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在 100℃的烘

箱中静置晶化 48 h,然后取出自然冷却后用去离子水洗过滤,置于 100℃烘箱内烘干,再将该样品在空气气氛中以 2℃/min 的速率升温至 550℃并持续焙烧 6 h,即得到 SBA-15 介孔分子筛。

(2)将 0.2 g SBA-15 加入到 10 mL 无水乙醇中,超声 15 min 使 SBA-15 粉末充分分散,加入 0.5 mL 钛酸四丁酯(TBOT),充分搅拌使 TBOT 吸附于 SBA-15 表面,为抑制 TBOT 的快速水解,加入 0.25 mL 冰醋酸,此为 A 液;将 0.0456 g Na₂S₂O₃ 与 0.015 g Na₂WO₃ 加入到 5 mL EtOH 与 2.4 mL H₂O 的混合液中,室温搅拌溶解形成 B 液;在 15℃条件下将 B 液逐滴加入 A 液,室温搅拌 2 h,使 TBOT 充分水解并与 SBA-15 表面的醇羟基形成 Ti-O 键,将混合液装入带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,140℃热处理 1.5 h,自然冷却至室温,用去离子水与乙醇各洗数次后于 80℃下烘干,再将该样品在空气气氛中以 2℃/min 的速率升温至 450℃并持续焙烧 3 h,即得到 W-S-TiO₂/SBA-15 介孔分子筛。其中未掺杂与单 S 掺杂样品制备过程中分别未加入硫、钨源与钨源,其他步骤与 W-S-TiO₂/SBA-15 的制备相同。

1.2 W-S-TiO₂/SBA-15 复合材料表征

XRD 测量采用日本生产岛津 D6000 型 X 射线衍射仪,CuK_α 辐射,λ = 0.15418 nm,管电压 40 kV,大角扫描速度 10°/min,小角扫描速度 0.5°/min;比表面积测试采用美国 Micromeritics ASAP 2010 型比表面仪在 77 K 下测定材料的比表面积,N₂ 为吸附气,采用 BET 计算比表面积、BJH 计算孔径与孔容;采用日本 Shimadzu 公司 UV-3600 型紫外-可见光谱分析仪测定材料对光的吸收情况;采用英国 Thermo-Fisher 公司 ESCALab250 型光电子能谱仪测定材料的元素组成及化学价态,结合能校正以 C1s (284.6eV) 为基准;采用 FEIQUANTA200F 扫描电子显微镜观察样品的形貌,工作电压为 20 kV。

1.3 亚甲基蓝在 W-S-TiO₂/SBA-15 上的光催化降解性能测定

配制不同浓度梯度的亚甲基蓝(MB)溶液,取 50 mL 置于 XPA-II型光反应仪中,加入含 6 mg 光催化剂的样品,暗反应一段时间,待样品达到吸附平衡后用 400 W 卤素灯照射,采用滤波片滤除紫外和红外光区,得到模拟可见光的波长在 420 nm ~ 780 nm 之间。每隔 60 min 取样,悬浮液离心(6 000 r/min,10 min)并取其上清液,用紫外可见分光光度计(TU-1810 型,北京普析通用仪器有限责任公司)测定特征波长处(λ = 664 nm)的吸光度,与初始溶液的吸光度对比

来评价材料对 MB 的吸附能力和光催化降解活性。

2 结果与讨论

2.1 W-S-TiO₂/SBA-15 复合材料的表征

图 1 为 W-S-TiO₂/SBA-15 材料的小角 XRD 图谱,衍射角 2θ 在 0.86° 和 $1.4^\circ \sim 2.0^\circ$ 处分别出现了较强的衍射峰(100)和较弱的弥散峰(110,200),这说明负载的 W-S-TiO₂ 光催化剂并没有破坏 SBA-15 典型的二维六方介孔结构。如图 2 所示,所有材料在 2θ 为 $25.36^\circ, 37.93^\circ, 48.14^\circ, 54.22^\circ$ 和 62.92° 处均出现了明显的衍射峰,说明金属与非金属的掺杂没有改变 TiO₂ 的锐钛矿晶型。通过 Scherer 公式 $D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$ 计算 TiO₂ 的晶粒尺寸,结果显示掺杂样品的晶粒尺寸较小,这可能因为样品经过高温焙烧后,S 被氧化成 S⁶⁺ 取代 Ti⁴⁺ 进入 TiO₂ 的晶格之中,形成 Ti-O-S 键,而 W⁶⁺ 离子半径(0.065 nm)与 Ti⁴⁺ (0.068 nm)相近,容易进入 TiO₂ 晶格中并替代 Ti⁴⁺ 形成 Ti-O-W 键,因而使 TiO₂ 晶格发生畸变,键长变短,W-S-TiO₂ 的晶胞体积变小^[10]。图中并没有出现钨物种的特征峰,推测一方面是因为掺杂量很低,XRD 分析未能检测到;另一方面由于 W 已进入 TiO₂ 晶格或晶格间隙,并较均匀地分散在材料中而低于 XRD 的检出限^[11]。

根据 N₂ 吸脱附实验所得到的数据,结合 BET 和 BJH 算法,得到材料的比表面积、孔容和孔径分布,主要参数列在表 1 中。可以看出,负载后材料的

孔径、孔容及比表面积均有不同程度的减少,但仍具有较高的孔结构参数,说明负载后材料的介孔性基本未变,这与小角 XRD 的结果一致。

表 1 材料的孔结构参数 nm, m²/g, cm³/g

样品	平均孔径	比表面积	平均孔容
SBA-15	7.23	615	1.02
W-S-TiO ₂ /SBA-1	4.89	787	0.76

图 3 显示了材料的 UV-Vis 漫反射吸收光谱,可以看出掺杂后材料的吸收带边均发生了不同程度的红移,可见光区的吸收增强意味着光照产生的光生电子和空穴数量增加^[12]。其中 S 掺杂所产生的红移更加明显,而 W、S 共掺杂材料的吸收边延伸至 470 nm 处,计算可得其禁带宽度为 2.64 eV,比 S-TiO₂/SBA-15(2.76 eV)和 TiO₂/SBA-15(3.14 eV)分别低 0.12 eV 和 0.5 eV,禁带宽度的变窄使得材料可以吸收部分可见光。S 的 p 轨道可以与 O 的 2p 轨道交叉,从而显著降低 TiO₂ 的禁带能量;过渡金属掺杂可以提供更多的光生电子和空穴^[13],因为 WO₃ 价带的顶部和导带的底部均低于 TiO₂,W⁶⁺ 可以接受 TiO₂ 导带产生的光生电子,所以适量掺钨能级的介入会增加载流子的分离效率。根据 Lettmann 的研究^[13],材料对可见光吸收能力与其可见光催化效果呈正相关,故实验合成的 W-S-TiO₂/SBA-15 材料具有最佳的可见光催化能力。

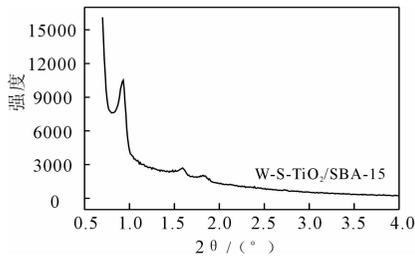


图 1 W-S-TiO₂/SBA-15 的小角 XRD 谱图

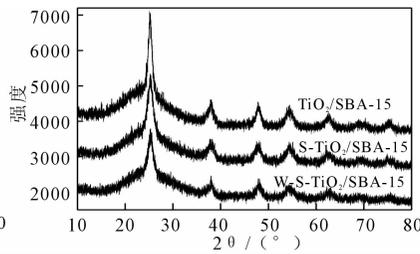


图 2 合成样品的 XRD 谱图

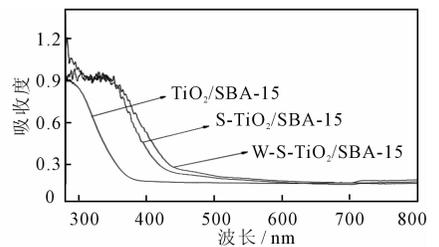


图 3 合成材料的 UV-Vis 漫反射吸收光谱

图 4 为 W-S-TiO₂/SBA-15 的 FE-SEM 图片,可以看出样品呈现出许多规整有序的竹节状 SBA-15 单体聚集所形成的麦穗状结构,结构整体疏松多孔,未发现有大块 TiO₂ 颗粒沉积,说明 W-S-TiO₂ 形成的纳米晶均匀分散于 SBA-15 的孔道内外,这既提高了比表面积,利于目标污染物的吸附,又高度分散了 TiO₂ 光催化剂,增加了材料的光催化效率。

为了研究材料中元素的存在状态,对 W-S-TiO₂/SBA-15 材料进行 XPS 分析,其中 W4f 与 S2p 的谱图如图 5、6 所示。在图 5 中,W4f 峰的不对称分布是由 Ti3p 态所形成的峰与之重叠造成的。为

了研究 W 元素在 W4f 结合能带上所代表的价态,将 W4f 光谱分为 W4f_{5/2} (38.7 eV) 与 W4f_{7/2} (36.4 eV) 的一个双峰和 Ti3p (37.8 eV) 的一个单峰^[14],其中 W4f_{7/2} 处的 36.4 eV 对应 W⁶⁺ 氧化态,结合 XRD 和 UV-Vis 分析结果,说明样品中 W 以 W⁶⁺ 形式存在,并附着于 TiO₂ 表面或进入锐钛矿 TiO₂ 的晶格中^[15]。由图 6 可知,在 162.7 eV 和 168.1 eV 附近出现了 2 个峰。根据 Hebenstreit 的报道^[16],当 TiO₂ (110) 面的 O 原子被 S 原子取代时,会在 162 eV 附近出现 S2p 弥散峰,图中 162.7 eV 处的低强度峰说

明痕量 S 以 S^{2-} 的形式取代了部分 TiO_2 中的 O^{2-} , 而在 168.1 eV 处的高强度峰通常是由 S^{6+} 的氧化物所致, 所以硫以阳离子 S^{6+} 进入 TiO_2 的晶格中形成 Ti-O-S 键, 这与 XRD、UV-Vis 结果一致。

2.2 W-S-TiO₂/SBA-15 的吸附和催化性能

图 7 为不同材料对亚甲基蓝的吸附和光催化效果图, 可以看出掺硫材料的吸附性较好, 这可能是由于 $Na_2S_2O_3$ 在酸性条件下易发生氧化还原反应, 生成的 S 和 SO_2 吸附或包覆于 TBOT 水解所形成的晶核表面, 阻碍晶核的聚集生长^[10], 从而使形成的 TiO_2 微晶更细小、更加分散于 SBA-15 的孔道表面, 故较大程度上保留了原材料的吸附性能。观察材料的光催化性能可以得出, 5h 内 W-S-TiO₂/SBA-15 材料的光降解率为 38.24%, 分别是 TiO_2 /SBA-15 和 P25 的 3.7 和 7.2 倍, 这不仅与 S、W 共掺杂所形成的 O-Ti-S 和 $W_xTi_{1-x}O_2$ 有利于光生电子与空穴的分离和提高了量子效率有关, 而且还与引入杂原子能

提高材料的表面酸度和形成氧缺陷密切相关^[17]; 另外, 光催化效果也受材料构成的影响, 比如两种半导体的复合材料或同一半导体两种相型的复合材料, 由于两者的能级不同, 这种结构往往能够抑制光生电子和空穴的复合, 同样, W-S-TiO₂/SBA-15 材料之中亦包含两相——未掺杂与掺杂的 TiO_2 , 因此材料显示了良好的光催化结果^[18]。对于未掺杂材料, 虽然 UV-Vis 光谱显示其在可见光区没有吸收, 但依然具有一定的光催化能力, 这主要是光生电子和空穴与晶格点缺陷之间产生的静电交互作用形成了多种俘获电子中心或俘获空穴中心, 产生了新的吸收带, 而部分中心的吸收带位于可见光范围内^[10], 再加上 TiO_2 微晶在 SBA-15 表面的高度分散性, 使得载流子从催化剂体内扩散到表面的时间缩短, 导致电子与空穴复合的几率缩小, 量子产率升高, 所以未掺杂样品在可见光区也具有一定的活性^[19]。

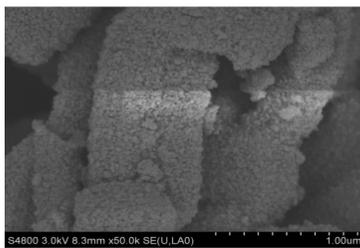


图 4 W-S-TiO₂/SBA-15 的 FE-SEM 图像

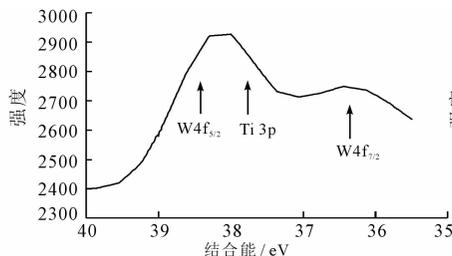


图 5 样品中 W4f 的 XPS 谱图

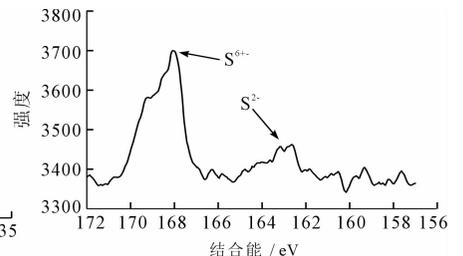


图 6 样品中 S2p 的 XPS 谱图

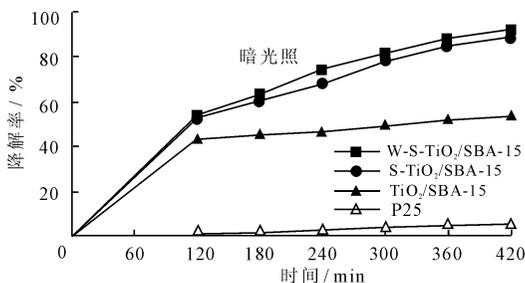


图 7 不同材料对于 MB 吸附与光催化活性比较

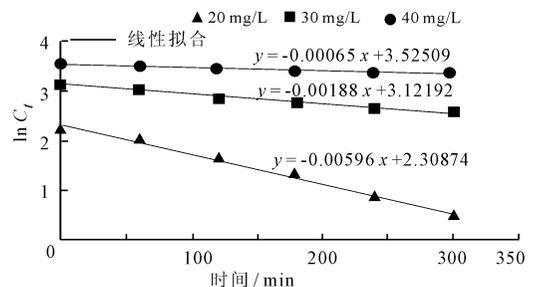


图 8 W-S-TiO₂/SBA-15 降解 MB 的反应动力学

2.3 动力学分析

由于半导体材料在溶液中进行的光催化均属于多相光催化, 反应物分子在其表面的吸附满足 Langmuir-Hinshelwood 吸附条件, 动力学分析的实验结果显示其拟合度较好(图 8), 符合一级反应动力学方程^[20]:

$$\ln C_t = -kt + \ln C_0 \quad (1)$$

式中: C_0 和 C_t 分别表示反应开始时和反应 t 后亚甲基蓝的浓度; k 为反应的速率常数, min^{-1} 。当 MB 溶液的初始浓度从 20 mg/L 升至 40 mg/L 时, 速率常数 k 由 $5.96 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 降至 $6.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$,

这一方面是因为 MB 浓度过高引起的催化剂失活, 另一方面可能是由催化剂吸附过饱和后部分脱附造成的。

3 结 语

(1) 用水热法成功的在 SBA-15 分子筛表面负载了 W-S-TiO₂ 光催化剂, 材料具有较大的比表面积 ($787 \text{ m}^2/\text{g}$) 和孔体积 ($0.76 \text{ cm}^3/\text{g}$), 负载的 TiO_2 以锐钛矿晶型存在。

(2) XPS 分析证实了硫以阳离子 S^{6+} 进入 TiO_2 晶格, 而 W 以同晶取代方式占据晶格中 Ti; UV-Vis

分析说明 W、S 共掺杂所形成的杂质能级有利于光生电子与空穴的分离,可以将光响应范围扩展至可见光区。

(3) 光催化实验表明,可见光照射下 W-S-TiO₂/SBA-15 对亚甲基蓝的 5 h 去除率达到 38.24%,分别是未掺杂样品和市售 Degussa P25 光催化剂的 3.7 和 7.2 倍,同时,材料对亚甲基蓝具有极佳的吸附能力(35.87 mg/g),因此合成的材料具备良好的吸附-催化性能。

参考文献:

- [1] Iliev V, Tomova D, Rakovsky S, et al. Enhancement of photocatalytic oxidation of oxalic acid by gold modified WO₃/TiO₂ photocatalysts under UV and visible light irradiation [J]. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2010,327(1-2): 51-57.
- [2] Ke D N, Liu H J, Peng T Y, et al. Preparation and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ nanocomposite particles [J]. *Materials Letters*, 2008,62(3): 447-450.
- [3] Tian H, Ma J F, Li K, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange with W-doped TiO₂ synthesized by a hydrothermal method [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008,112(1): 47-51.
- [4] Huang D G, Liao S J, Liu J M, et al. Preparation of visible-light responsive N-F-codoped TiO₂ photocatalyst by a sol-gel-solvothermal method [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2006,184(3): 282-288.
- [5] Shen Y F, Xiong T Y, Li T F, et al. Tungsten and nitrogen co-doped TiO₂ nano-powders with strong visible light response [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2008,83(3-4): 177-185.
- [6] Pan S J, Liang H C, Wang C Q, et al. Template synthesis of N-F-codoped TiO₂ nanotubes with high visible light activity [J]. *Science in China Series B-Chemistry*, 2009,52(12): 2043-2046.
- [7] Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light [J]. *Chemistry Letters*, 2003,32(4): 364-365.
- [8] Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H, et al. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping [J]. *Applied Physics Letters*, 2002,81(3): 454-456.
- [9] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science*, 1998,279:548-552.
- [10] 刘少友,冯庆革,唐文华,等. S、Al 掺杂 TiO₂ 纳米材料的固相合成及其可见光降解性能 [J]. *无机化学学报*, 2011(4): 673-681.
- [11] Shi J, Chen S, Wang S, et al. Sol-Gel Preparation and Visible Light Photocatalytic Activity of Nitrogen Doped Titania [J]. *Procedia Engineering*, 2012,27:564-569.
- [12] Li D, Haneda H, Hishita S, et al. Visible light driven nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts: effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants [J]. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 2005,117(1): 67-75.
- [13] Lettmann C, Hildenbrand K, Kisch H, et al. Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2001,32(4): 215-227.
- [14] Scholz A, Schnyder B, Wokaun A. Influence of calcination treatment on the structure of grafted WO_x species on titania [J]. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 1999,138(2-3): 249-261.
- [15] Xiao Q, Gao L. One-step hydrothermal synthesis of C, W-codoped mesoporous TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013,551:286-292.
- [16] Hebenstreit E L, Hebenstreit D W, Diebold U. Structures of sulfur on TiO₂(110) determined by scanning tunneling microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and low-energy electron diffraction [J]. *Surface Science*, 2001,470(3): 347-360.
- [17] Cheng P, Deng C S, Liu D N, et al. Titania surface modification and photovoltaic characteristics with tungsten oxide [J]. *Applied Surface Science*, 2008,254(11): 3391-3396.
- [18] Yu J G, Zhou M H, Cheng B, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ N,S-codoped TiO₂ powders [J]. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2006,246(1-2): 176-184.
- [19] 马晶,强亮生,唐翔波,等. TiO₂/SBA-15 的快速合成法及其催化性能 [J]. *无机化学学报*, 2010(6): 963-969.
- [20] Li Y Z, Kim S J. Synthesis and characterization of nano titania particles embedded in mesoporous silica with both high photocatalytic activity and adsorption capability [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005,109(25): 12309-12315.