

包覆型催化剂 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 的制备及其光催化性能

童海霞, 陈启元, 尹周澜, 胡慧萍, 李 洁, 赵 理

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 以钛酸丁酯为钛源, 采用水解法制备金红石型 TiO_2 粉体, 用浸渍法将制备的 TiO_2 粉体包覆不同浓度的 WO_3 (记为 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$), 并采用 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(LRS)、透射电镜(TEM)和紫外-可见漫反射光谱(DRS)等手段对所得的光催化剂进行了表征。以紫外光为光源, Fe^{3+} 为电子牺牲剂, 包覆型 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 粉体为光催化剂, 通过光催化分解水产氧实验, 研究催化剂的光催化活性。结果表明: WO_3 包覆能显著提高 TiO_2 的光催化活性, 在 12 h 内, 包覆 2% WO_3 的 TiO_2 光催化分解水产氧速率最高, 达到约 420 $\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。

关键词: 金红石型 TiO_2 ; WO_3 ; 光催化; 析氧

中图分类号: O 643.32

文献标识码: A

Preparation and photocatalytic activity of TiO_2 photocatalyst coated with WO_3

TONG Hai-xia, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, HU Hui-ping, LI Jie, ZHAO Li

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The rutile TiO_2 powder photocatalyst was prepared by hydrolysis process, and it was coated with WO_3 by dipping process using tetrabutyl titanate($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) as raw material. The catalysts were characterized by XRD, Raman spectra (LRS), TEM and diffuse reflectance UV-Vis spectra (DRS). The photocatalytic activity of $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ was studied through the splitting water for O_2 evolution using ultraviolet lamp and Fe^{3+} as light source and electron acceptor, respectively. The results indicate that WO_3 coating can improve the photocatalytic activity of TiO_2 obviously. The optimum concentration of coated WO_3 is 2 %. The maximum speed of O_2 evolution for 2% (mole fraction) coated $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ catalyst is 420 $\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$.

Key words: rutile TiO_2 ; WO_3 ; photo catalysis; O_2 evolution

氢能的高效及无污染等优点使人们对光催化分解水的研究越来越关注, 上个世纪日本学者 FUJISHIMA 和 HONDA 利用 n -型半导体 TiO_2 电极光分解水放出氢气^[1], TiO_2 由于具有价廉、无毒、氧化能力强、稳定性好、禁带宽及易于回收等特性而倍受人们青睐^[2-3]。李敦钊等^[4]认为 TiO_2 是一个典型的用于光催化分解水的简单氧化物。当 TiO_2 吸收能量大于其禁带宽度的光后, 价带电子跃迁至导带成为光电子, 而在其表面留下空穴, 使得二氧化钛具有氧化性。然而, 由

于纯 TiO_2 的光催化活性和光分解水的速率偏低, 难于工业化应用^[5], 故提高 TiO_2 的光活性和光催化速率已成为重要的研究方向。 TiO_2 复合半导体, 如 $\text{Ru}^{3+}/\text{TiO}_2$ ^[6]、 B/TiO_2 ^[7]、 Ru^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 W^{6+} 、 Mo^{5+} 、 V^{5+} 、 Pb^{2+} 、 Rh^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{4+} 和 $\text{Cr}^{6+}/\text{TiO}_2$ ^[8]、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ^[9]、 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[10]、 $\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ^[11]、 $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ ^[12]、 Pt-TiO_2 ^[13]、 NiO 和 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ ^[14] 以及 $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ ^[15] 等能提高其光催化效率, 因而引起广泛关注。另一方面, 蔡铁军等^[16]对复合催化剂 $\text{NdPW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$

基金项目: 国家高技术研究发展规划资助项目(2002AA327140); 湖南省自然科学基金资助项目(08JJ3022)

收稿日期: 2007-09-30; 修订日期: 2008-01-07

通讯作者: 陈启元, 教授, 博士; 电话: 0731-8877364; E-mail: tonghaixia@126.com

的寿命进行了考察。连续反应 52 h 时, $\text{NdPW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 催化剂的光催化反应活性基本不变, 发现 52 h 后失活, 经过简单处理后又再生。然而, 绝大部分此类催化剂均被用于光催化降解有机污染物, 用于光催化分解水的少量此类催化剂的产氢产氧速率都偏低^[6], 张琦等^[17]报道了在 TiO_2 表面溅射 WO_3 薄层能对可见光有不同程度的响应, 但并未将其应用于光分解水。本文作者将光催化分解水的反应通过光还原析氢和光氧化析氧两个半反应来进行了研究, 发现光催化氧化析氧是一个难以实现的半反应。本研究采用水解脱法制备包覆 WO_3 的 TiO_2 粉末, 以 Fe^{3+} 为电子接受体, 以期提高 TiO_2 光催化分解水的析氧速率。

1 实验

1.1 光催化剂的制备

量取一定体积的钛酸丁酯(无锡民丰试剂, AR), 用 10 倍体积的无水乙醇(湖南师大试剂厂, AR)稀释, 将钛酸丁酯的乙醇溶液缓慢滴到一定量的蒸馏水中, 不断搅拌, 滴加完毕, 继续搅拌 2 h, 放置 6~8 h 后真空干燥, 放入管式炉, 在氩气(纯度为 99.99%)气氛中于 950 °C 下煅烧 5 h。冷却后, 用玛瑙研钵磨细。得到了金红石型 TiO_2 。

将上述得到的 TiO_2 粉末作为母体, 用浸渍的方法包覆所需要的三氧化钨。称取一定量的钨酸将其溶解在适量氨水中, 称取一定量的金红石型 TiO_2 粉末将其加入到上述溶液中进行搅拌、研磨 2 h 后放入红外干燥箱中干燥。将烘干的样品取出、研磨, 再将此样品在 600 °C 下煅烧 5 h, 即制得包覆浓度分别为 1.3%、2.0%、2.7%、5.3% 和 10.0%(摩尔分数)的 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 光催化剂, 分别记为 T1、T2、T3、T4 和 T5。

1.2 光催化剂的表征

采用日本理学 D/max2250 全自动转靶 X 射线衍射分析仪检测样品的晶型, 测试条件: 工作电压 40 kV, 工作电流 300 mA, Cu 靶 K_α 辐射($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$), 石墨单色器; 采用北京普析通用 TU-1901 紫外可见分光光度计(带 IS19-1 积分球, BaSO_4 为参比标准白板)对催化剂进行紫外-可见漫反射光谱(DRS)分析。采用日本 JEOL 公司的 JEM-1230 透射电镜来考察晶型和粒径大小。采用日本岛津公司 SP-2305 型气相色谱仪(热导池检测器, 氩气为载气, 固定相为 0.5 nm 的分子筛)检测光催化反应产物。

1.3 光催化性能实验

将功率 250 W、主波长为 365 nm 的高压汞灯放入自制的 640 mL 光反应装置中, 红外部分通过夹具中的冷却水除去。反应前将蒸馏水煮沸 10 min 以尽量除去反应体系中的气体, 待其冷却至室温后加入到反应装置中, 同时加入一定量的催化剂和电子接受体 Fe^{3+} , 采用磁力搅拌器使催化剂保持悬浮, 恒温水浴温度控制在 20 °C 左右, 产生的气体将光反应器中的液体通过图 1 中的导管 8 导入量筒中, 生成气体的体积可通过量筒中液体的体积间接来读取, 并通过气相色谱进行分析。

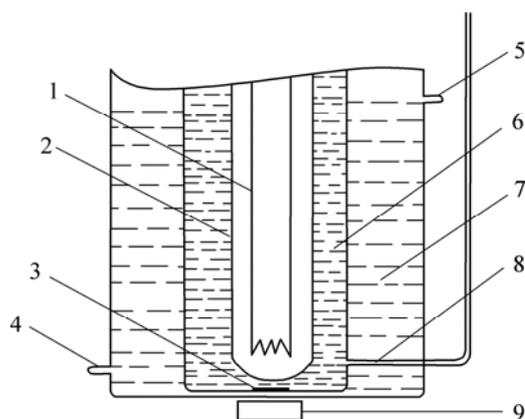


图 1 光催化反应器示意图

Fig.1 Sketch of photocatalytic reactor

1—Hg lamp; 2—Glass jacket; 3—Magnetic stirring bars; 4—Cooling water inlet; 5—Cooling water outlet; 6—Mixture of reactor; 7—Cooling water; 8—Outlet; 9—Magnetic stirrer

2 结果及分析

2.1 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 光催化剂的 X 射线衍射谱

图 2 所示为 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 光催化剂 T1、T2、T3、T4 和 T5 的 XRD 谱。由图 2 可见, 随着 WO_3 浓度的增大, WO_3 的衍射峰逐渐增强, 当 WO_3 在金红石型 TiO_2 上的包覆量为 10.0%(T5)时, 在 XRD 谱上才出现明显的 WO_3 的特征峰, 这说明对于样品 T1、T2、T3 和 T4, WO_3 在 TiO_2 表面的分散是比较均匀的。同时由于经过了两次高温煅烧, TiO_2 已经全部呈现出金红石晶型, 从峰形可以看出其结晶结构已经相当完整, XRD 谱的特征峰按 2θ 从左至右排列为: 27.56°、36.21°、41.38°、54.44°、56.74° 和 69.09° 等, 分别对应金红石型 TiO_2 的 110、101、111、211、220 和 311 等晶面的衍射峰, 完全与金红石相 TiO_2 的特征峰一致^[18]。

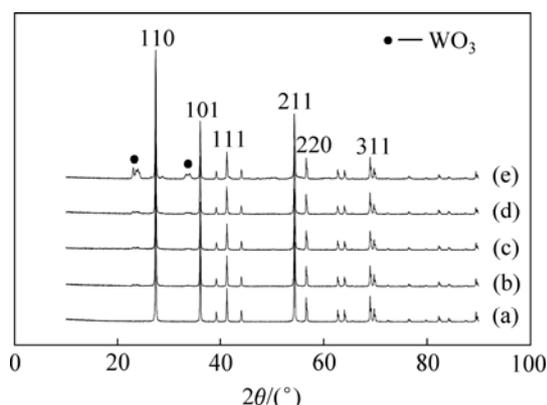


图2 TiO₂和WO₃-TiO₂的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of calcined TiO₂ and WO₃-TiO₂: (a) 1.3%WO₃-TiO₂; (b) 2.0%WO₃-TiO₂; (c) 2.7%WO₃-TiO₂; (d) 5.3%WO₃-TiO₂; (e) 10.0%WO₃-TiO₂

2.2 WO₃-TiO₂光催化剂的紫外-可见漫反射光谱分析(UV-Vis)

图3所示为样品T1、T2、T3、T4和T5的紫外-可见漫反射光谱。由图3可知,在200~420 nm范围内,各TiO₂催化剂的反射率基本相同,表明它们在紫外区的光吸收性能差别不大;而在420~700 nm范围内,随着WO₃包覆量的增加,样品的反射率虽说没有很明显的减小,但可以看出TiO₂(T5)的响应波长有所红移。这是由于WO₃的禁带宽度为2.8 eV,根据 $\lambda_g = 1240/E_g$ [19]知,其激发波长为442 nm(在可见光范围)。而金红石型TiO₂的禁带宽度为3.0 eV,其激发波长为413 nm。另外,解恒参等[20]的研究发现,未煅烧的WO₃在948~759 cm⁻¹范围内有较强吸收,而煅烧后的WO₃在929~591 cm⁻¹范围有较强的吸收。由此可见,煅烧后WO₃的吸收稍有红移,对辐射光的响应范围变大,对可见光的吸收稍有增强。

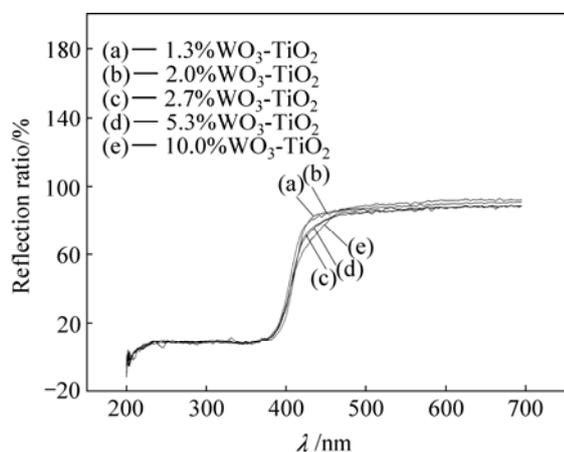


图3 催化剂的紫外-可见漫反射光谱

Fig.3 UV-Vis diffusion reflectance spectra of catalysts

2.3 WO₃-TiO₂光催化剂的TEM像

图4所示为包覆2%WO₃的TiO₂光催化剂的TEM像。由图4(a)可看出,TiO₂平均粒径尺寸约为100~200 nm。这说明经过两次高温煅烧,TiO₂粉体发生团聚,已经观察不到单个的粉体颗粒,粉体颗粒的形状有些不规则,但仍然能观察到金红石晶体的四面体结构。由图4(b)可看出,TiO₂上附着WO₃薄层,但WO₃并不是严密包裹TiO₂,而是存在一定的缺口。

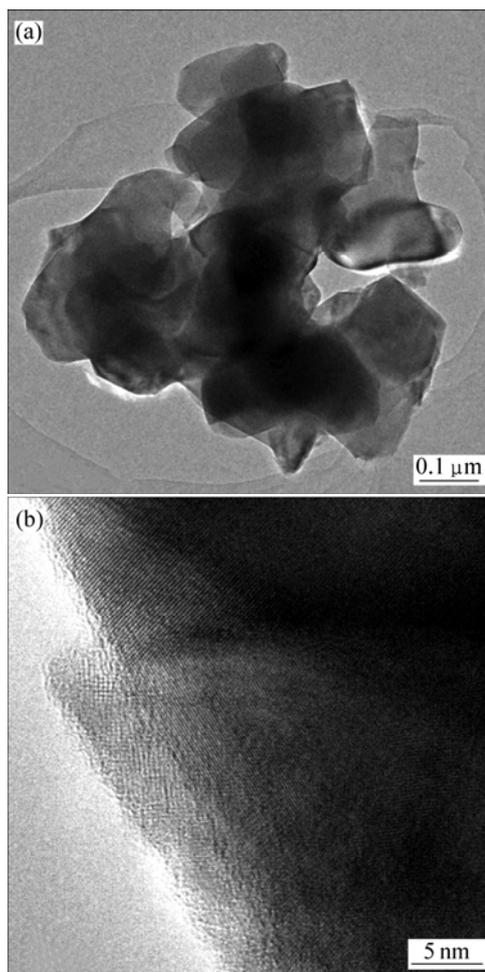


图4 2%WO₃-TiO₂光催化剂的高倍TEM像

Fig.4 HRTEM images of 2%WO₃-TiO₂ catalyst

2.4 WO₃-TiO₂光催化剂的拉曼光谱分析

图5所示为WO₃-TiO₂光催化剂的拉曼光谱(LRS)。由图5可看出,金红石型TiO₂的LRS特征峰为440和612 cm⁻¹[21];WO₃的LRS特征峰807、715、324和270 cm⁻¹[22],其中特征峰807 cm⁻¹是晶态WO₃的主峰[23];金红石型TiO₂的LRS特征峰为440和612 cm⁻¹,与文献[21]一致,同时,在143 cm⁻¹处出现West所报导的峰[24];WO₃的LRS特征峰324和715 cm⁻¹未出现,分别被金红石型TiO₂的LRS特征峰440和

612 cm^{-1} 所覆盖^[25], 而 W-O 键伸缩振动产生 807 cm^{-1} 处的特征峰只在 TiO_2 粉末的 WO_3 包覆量大于 2% 才被观察到, 这表明晶态 WO_3 在 TiO_2 表面是存在的^[26]。另外, ENGWEILER 等^[22]的研究也表明: WO_3 的 LRS 在 $740\sim 1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现钨氧化物的 LRS 峰, 可说明 W-O-W 和 W=O 键的存在。随着 WO_3 的包覆量的进一步增加, 晶态 WO_3 的特征峰强度加大。SCHOLZ 等^[27]通过光电子能谱(XPS)方法测出: WO_3 在 TiO_2 表面分散, 当 W 的质量分数约为 3.8% 时, 其单层分布系数为 1.11, 经计算此时 WO_3 占 TiO_2 的摩尔分数约为 1.74%。因而, 当 WO_3 的摩尔分数为 2% 时, 可能刚好使 WO_3 达到单层包覆。图 5 中 240 cm^{-1} 处出现的峰可能是由于仪器本身所产生, 而文献^[22]报道的 WO_3 在 270 cm^{-1} 处的峰并不明显。

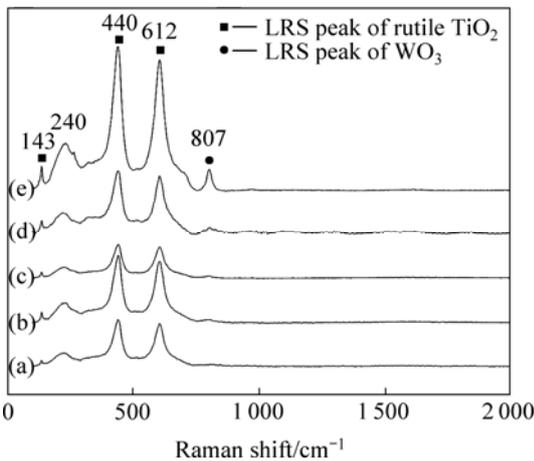


图 5 光催化剂的拉曼光谱

Fig.5 Raman spectra of $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ catalyst samples: (a) TiO_2 ; (b) 1.3% $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$; (c) 2.0% $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$; (d) 2.7% $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$; (e) 5.3% $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$

2.5 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 光分解水产氧性能

图 6 所示为 WO_3 包覆量与 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 光分解水产氧量的关系。由图 6 可见, 在光照 12 h 的实验过程中, 包覆了 WO_3 的 TiO_2 催化剂, 其析氧量比未担载的大。起初, 随着 WO_3 包覆浓度的增大, 催化剂的析氧速率增大, 其中, 以包覆 2% WO_3 的 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 产氧速率(12 h 内的产氧量)最高, 达到了约 $420\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$; 但当 WO_3 包覆浓度超过 2.7% 后, 催化剂的析氧速率逐渐下降。

众所周知, 光催化剂的活性是由其光吸收能力、电荷分离效率和载流子的转移速率共同决定的^[28]。当半导体受到能量大于半导体能隙的光照射时, 位于半导体价带的电子获得足够能量即可跃迁到半导体导带

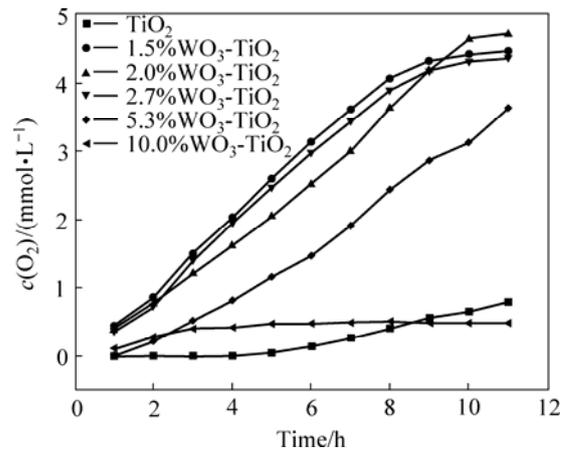


图 6 催化剂的析氧量与时间的关系

Fig.6 Relationship between concentration of O_2 evolution and time of photocatalytic

上, 形成光生电子, 而价带上留下空穴^[29]。 WO_3 的导带位置比 TiO_2 的略低, 因此在光激发下, 光生电子向 WO_3 的导带聚集, 而空穴则聚集在能级较高的 TiO_2 价带上, 因而能使光生电子与空穴得到有效分离。在光催化反应过程中, WO_3 导带上的光生电子可被电子接受体 Fe^{3+} 捕获, 而水中的 OH^- 则会聚集到 TiO_2 价带上释放电子, 析出 O_2 (见图 7)。

由图 6 可看出, 在催化剂 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 系列中, 以 WO_3 包覆量为 2% 的 TiO_2 的产氧速率最高, 达到了约 $420\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$, 这是由于钨氧化物以单分子层形式包裹于 TiO_2 表面, 光照射到 WO_3 表面产生光生电子, 光生电子跃迁至 TiO_2 的价带后继续跃迁至其导带, 此时累积在核内的光生电子一部分发光消耗了, 一部分则回到 TiO_2 价带与空穴复合, 还有一部分跃迁至 WO_3 导带, 与 Fe^{3+} 结合。而 WO_3 的包覆减少了 TiO_2 导带上的光生电子返回价带与空穴复合的几率, 从而更有效地促进光生电子—空穴对分离以及载流子的运输, 提高了催化剂的光催化活性。但当 TiO_2 包覆过量

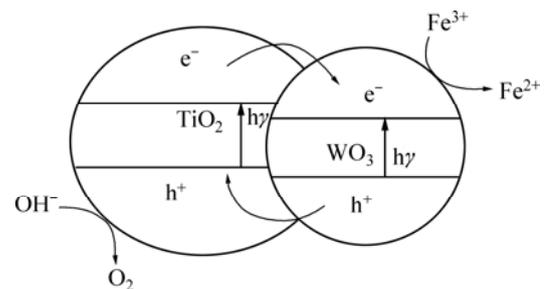


图 7 光催化反应过程中电子转移示意图

Fig.7 Sketch diagram of electron transfer in photocatalytic reaction

的 WO_3 , 电子的转移中心就会变成电子的复合中心, 光生电子—空穴对分离效率降低, 故光催化活性反而降低。

3 结论

1) 采用水解法成功地制备了 TiO_2 粉体, 将制得的 TiO_2 粉末用钨酸铵溶液浸泡后烘干, 煅烧得到包覆型 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 光催化剂。

2) 经过两次高温煅烧后, TiO_2 已经全部呈现出结构完整的金红石晶型, 对于 $2\%\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, WO_3 并非严密包裹在 TiO_2 表面, 而是存在一定缺口。

3) WO_3 包覆能显著提高 TiO_2 的光催化活性, 在 12 h 内, 以包覆量为 $2\%\text{WO}_3$ 的 TiO_2 的光催化分解水产氧速率最高, 达到了约 $420\ \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。

REFERENCES

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37–38.
- [2] HOFFMAN M R, MARTIN S T, CHOI W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. *Chem Rev*, 1995, 95(1): 69–96.
- [3] KAMAT P V. Photochemistry on nonactive and reactive (semiconductor) surfaces[J]. *Chem Rev*, 1993, 93(11): 267–271.
- [4] 鞠剑峰, 施磊, 李澄俊. 纳米 $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 的制备及对甲醛的光催化降解[J]. *精细化工*, 2004, 21(3): 181–184.
JU Jian-feng, SHI Lei, LI Cheng-jun. Preparation of $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ nanopowder and its photocatalysis for formaldehyde degradation[J]. *Fine Chemicals*, 2004, 21(3): 181–184.
- [5] 李敦纺, 郑菁, 陈新益, 邹志刚. 光催化分解水体系和材料研究[J]. *化学进展*, 2007, 19(4): 464–477.
LI Dun-fang, ZHENG Jing, CHENG Xin-yi, ZOU Zhi-gang. Evaluation systems and materials for photocatalytic water splitting[J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19(4): 464–477.
- [6] OHNO T, TANIGAWA F, FUJIHARA K, IZUMI S, MATSUMURA M. Photocatalytic oxidation of water by visible light using ruthenium-doped titanium dioxide powder[J]. *Photochemistry and Photobiology A: Chem*, 1999, 127: 107–110.
- [7] MOON S C, MAMETSUKA H, TABATA S, SUZUKI E. Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO_2 and B/TiO_2 [J]. *Catalysis Today*, 2000, 58(2/3): 125–132.
- [8] CHOI W Y, TERMIN A, HOFFMANN M R. The role of metal-ion dopants in quantum-size TiO_2 -correlation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics[J]. *J Phys Chem*, 1994, 98(51): 13699–13679.
- [9] CHENG Ping, ZHENG Mao-ping, JIN Yang-ping, HUANG Qiang, GU Ming-yuan. Preparation and characterization of silica-doped titania photocatalyst through sol-gel method[J]. *Mater Lett*, 2003, 57(20): 2989–2994.
- [10] REDDY B M, CHOWDHURY B. X-ray photoelectron spectroscopy study of V_2O_5 dispersion on a nanosized $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mixed oxide[J]. *Langmuir*, 2001, 17(4): 1132–1137.
- [11] REDDY B M, SREEKANTH P M, REDDY E P. Surface characterization of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ catalysts[J]. *J Phys Chem*, 2002, 106(22): 5695–5700.
- [12] 李芳柏, 古国榜, 李新军, 万洪富. 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.
LI Fang-bai, GU Guo-bang, LI Xin-jun, WAN Hong-fu. Preparation, characterization and photo-catalytic behavior of WO_3/TiO_2 nanopowder[J]. *Acta Physico-chimica Sinica*, 2000, 16(11): 997–1002.
- [13] 蔡乃才, 王亚平, 曹银良. 负载型 Pt-TiO_2 光催化的研究[J]. *催化学报*, 1999, 20(2): 177–180.
CAI Nai-cai, WANG Ya-ping, CAO Yin-liang. A study of supported Pt TiO_2 photocatalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1999, 20(2): 177–180.
- [14] XU Bin, DONG Lin, FAN Yi-ning, CHEN Yi. A study on the dispersion of NiO and/or WO_3 on anatase[J]. *J Catal*, 2000, 193(1): 88–95.
- [15] SAYAMA K, YOSHIDA R, KUSAMA H, OKABE K, ABE Y, ARAKAWA H. Photocatalytic decomposition of water into H_2 and O_2 by a two-step photoexcitation reaction using a WO_3 suspension catalyst and an $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox system[J]. *Chem Phys Lett*, 1997, 277(14): 387–391.
- [16] 蔡铁军, 岳明, 王贤文, 邓谦, 彭振山, 周文辉. 复合催化剂 $\text{NdPW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 的制备、表征及光催化性能[J]. *催化学报*, 2007, 28(1): 10–16.
CAI Tie-jun, YUE Ming, WANG Xian-wen, DENG Qian, PENG Zhen-shan, ZHOU Wen-hui. Preparation, characterization and photocatalytic performance of $\text{NdPW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ composite catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, 28(1): 10–16.
- [17] 张琦, 李新军, 李芳柏. 制备工艺对 WO_3/TiO_2 薄膜可见光催化活性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(6): 1299–1303.
ZHANG Qi, LI Xin-jun, LI Fang-bai. Effect of preparation process of WO_3/TiO_2 films on photo-catalytic activity under visible light[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(6): 1299–1303.
- [18] 蒋银花, 孙岳明, 赵琛煊, 吴敏, 殷恒波, 陈康敏. 多元酸修饰剂对水热法制备金红石型 TiO_2 纳米棒的影响[J]. *化工新型材料*, 2007, 35(4): 28–30.
JIANG Yin-hua, SUN Yue-ming, ZHAO Chen-xuan, WU Min, YIN Heng-bo, CHEN Kang-min. Effects of polyatomic acids as modifiers on hydrothermal synthesis of rutile TiO_2 nanorods[J]. *New Chemical Materials*, 2007, 35(4): 28–30.

- [19] MORRISON S R. 半导体与金属氧化膜的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 199.
MORRISON S R. Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes[M]. Beijing: Science Press, 1988: 199.
- [20] 解恒参, 朱亦仁. 三氧化钨的光催化氧化性能研究[J]. 工业用水与废水, 2004, 35(4): 45-48.
XIE Heng-sheng, ZHU Yi-ren. A study of photocatalytic oxidation performance of WO_3 [J]. Industrial Water & Wastewater, 2004, 35(4): 45-48.
- [21] 杨南如. 无机非金属材料测试方法[M]. 第3版. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993: 88.
YANG Nan-ru. Specialized experiments on inorganic non-metallic material engineering tested method[M]. 3rd ed. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1993: 88.
- [22] ENGWEILER J, HARF J, BAIKERL A. WO_x/TiO_2 catalysts prepared by grafting of tungsten alkoxides: Morphological properties and catalytic behavior in the selective reduction of NO by NH_3 [J]. J Catal, 1996, 159(2): 259-269.
- [23] DO Y R, LEE K, DWIGHT K. The effect of WO_3 on the photocatalytic activity of TiO_2 [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1994, 108(1): 198-203.
- [24] WEST A. R. Solid state chemistry and its applications[M]. New York: Wiley Press, 1984: 174-176.
- [25] CHAN S S, WACHS I E, MURRELL L L. Insitu laser raman-spectroscopy of supported metal-oxides[J]. J Phys Chem, 1984, 88(24): 5831-5835.
- [26] RAMANL N C, SULLIVAN D L, EKERDT J G, JEHNG J M, WACHS I E. Selective oxidation of 1-butene over silica-supported Cr(VI), Mo(VI) and W(VI) oxides[J]. J Catal, 1998, 176(1): 143-154.
- [27] SCHOLZ A, SCHNYDER B, WOKAUN A. Influence of calcination treatment on the structure of grafted WO_x species on titania[J]. Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 138(2/3): 249-261.
- [28] 韩维屏. 催化化学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 272-310.
HAN Wei-ping. Catalysis chemistry introduction[M]. Beijing: Science Press, 2003: 272-310.
- [29] 张琦, 李新军, 李芳柏, 常杰. WO_x/TiO_2 光催化剂的可见光催化活性机理探讨[J]. 物理化学学报, 2004, 20(5): 507-511.
ZHANG Qi, LI Xin-jun, LI Fang-bai, CHANG Jie. Investigation on visible-light activity of WO_x/TiO_2 photocatalyst[J]. Acta Physico-chimica Sinica, 2004, 20(5): 507-511.

(编辑 李艳红)