

## 钇掺杂 $\text{WO}_3$ 的制备及光催化分解水析氧活性

赵娟, 刘士军, 李洁, 陈启元

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

**摘要:** 采用固相烧结法制备低量  $\text{Y}^{3+}$ (0.05%)掺杂的  $\text{WO}_3$  催化材料, 采用 XRD、XPS 和 DRS 对样品进行表征和分析, 考察催化剂在电子接受体  $\text{Fe}^{3+}$ 溶液体系下的光催化分解水析氧活性。结果表明, 0.05%  $\text{Y}^{3+}$ 掺杂可以使  $\text{WO}_3$  样品的光谱响应范围向可见光区拓展。XPS 分析表明,  $\text{Y}^{3+}$ 掺杂可以导致催化剂样品表面氧空位增加。在可见光辐射下光催化分解水析氧的实验中, 0.05%  $\text{Y}^{3+}$ 掺杂  $\text{WO}_3$  样品的光催化析氧速率达  $161.3 \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ , 是未掺杂  $\text{WO}_3$  的 1.7 倍。

**关键词:** 三氧化钨; 钇掺杂; 光催化; 水分解

中图分类号: O 612.6; O 643.36 文献标识码: A

## Preparation and photocatalytic activity of $\text{O}_2$ evolution from water for $\text{Y}^{3+}$ doped $\text{WO}_3$

ZHAO Juan, LIU Shi-jun, LI Jie, CHEN Qi-yuan

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

**Abstract:** Low amount of  $\text{Y}^{3+}$ (0.05%, mass fraction) doped  $\text{WO}_3$  samples were prepared by the solid-state sintering method and characterized by XRD, XPS and DRS. The photocatalytic activity of oxygen evolution from water was investigated while  $\text{Fe}^{3+}$  as electron acceptor. The results show that 0.05%  $\text{Y}^{3+}$  dopant can make the optic response range of  $\text{WO}_3$  catalysts expand to the visual light obviously. The analytical results of XPS indicate that  $\text{Y}^{3+}$ -doping can increase the density of the surface oxygen vacancies of catalysts. In the experiment of water splitting to oxygen at the visible radiation, the rate of oxygen evolution for 0.05%  $\text{Y}^{3+}$  doped  $\text{WO}_3$  is  $161.3 \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ , which is 1.7 times of that of pure  $\text{WO}_3$ .

**Key words:** tungsten trioxide;  $\text{Y}^{3+}$ -doping; photocatalytic; water splitting

近年来随着半导体光催化研究的快速发展, 三氧化钨( $\text{WO}_3$ )作为光解水催化材料引人注目。GRATIAN 等<sup>[1]</sup>对  $\text{WO}_3$  光催化活性的研究发现,  $\text{WO}_3$  可光解水产氧, 可见光辐射下其最佳产氧约为  $79.9 \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ ; GAO 等<sup>[2]</sup>研究了烧结气氛对  $\text{WO}_3$  光解水催化活性的影响, 发现通过化学位控制可显著提高  $\text{WO}_3$  光催化活性的稳定性; SAYAMA 等<sup>[3]</sup>研究了  $\text{WO}_3$  在  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  组成的氧化还原系统中的光催化性能, 发现  $\text{WO}_3$  可实现  $\text{H}_2\text{O}$  的完全光解, 该系统在紫外光辐射下其最佳产氧约为  $75.4 \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ ; BAMWENDA 等<sup>[4]</sup>研究了类似的  $\text{WO}_3\text{-Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  系统, 依靠  $\text{WO}_3$  的作用, 同样可

实现分步析氧析氢反应的耦合, 促进  $\text{H}_2\text{O}$  光解为氢气和氧气。英国著名的 TandemCell 光解水系统也采用  $\text{WO}_3$  作为产氧催化剂。尽管  $\text{WO}_3$  的光催化分解水析氧引起了人们极大的兴趣, 但到目前为止, 可见光辐射下其光解水产氧速率没有超过  $80 \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。如何提高  $\text{WO}_3$  的光解水催化性能成为光催化领域的研究热点之一。

大量研究表明掺杂是提高  $\text{WO}_3$  光催化活性的有效手段<sup>[5-9]</sup>。稀土元素具有特殊的 f 电子层结构, 易产生多电子组态, 其氧化物具有多晶型、强吸附选择性、热稳定性好和电子型导电性等特点, 在光学、电子学

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2002AA327140); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET.05.0691)

收稿日期: 2007-09-20; 修订日期: 2007-11-15

通讯作者: 刘士军, 教授, 博士; 电话: 0731-8877364; E-mail: liushijun@hotmail.com

以及催化剂领域有着广泛的应用<sup>[9]</sup>。LIU<sup>[5]</sup>等研究表明, Tb<sup>3+</sup>离子的掺杂能够使WO<sub>3</sub>的光吸收频率范围扩大, 在可见光区的吸收强度增大, 从而获得较高的可见光利用率和光催化降解罗丹明B的效率。ZOU等认为稀土离子的掺杂能够提高WO<sub>3</sub>光催化降解甲醛的性能, 掺杂离子的种类和用量强烈地影响催化剂表面或晶格中光生e/h<sup>+</sup>的复合几率和界面电荷转移效率。然而, 关于稀土离子掺杂在WO<sub>3</sub>光催化分解水析氧方面的研究目前尚未见文献报道。

本文作者采用固相烧结法制备低量Y<sup>3+</sup>(0.05%)掺杂WO<sub>3</sub>超细粉体材料, 并利用XRD、XPS和DRS对样品进行表征, 通过与未掺杂WO<sub>3</sub>样品的对比, 考察掺杂Y<sup>3+</sup>对WO<sub>3</sub>粒子性质以及光催化分解水析氧活性的影响。

## 1 实验

### 1.1 Y<sup>3+</sup>掺杂WO<sub>3</sub>样品的制备

采用固相烧结法制备低量Y<sup>3+</sup>掺杂WO<sub>3</sub>催化剂。实验所用的超细WO<sub>3</sub>利用固相法自制, 其制备过程详见参考文献[10]。按照质量分数[以w(Y<sup>3+</sup>)/w(WO<sub>3</sub>)×100%计算]为0.05%的比例, 将一定量的Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O加入到有机溶剂和水的混合溶液中, 再加入1.0 gWO<sub>3</sub>, 于玛瑙研钵中研磨30 min后在200 W红外灯下缓慢烘干获得前驱体。将前驱体于600 °C焙烧4 h, 可制得浅绿色Y<sup>3+</sup>掺杂的WO<sub>3</sub>超细粉体光催化剂。

### 1.2 样品的表征方法

采用日本理学D/max2250全自动转靶X射线衍射仪检测样品的晶型, 测试条件为: 工作电压40 kV, 工作电流300 mA, Cu靶K<sub>α</sub>辐射( $\lambda=0.154\text{ }056\text{ nm}$ ), 石墨单色器。采用英国Kratos公司XSAM800电子能谱仪测定样品的表面组成, 其分析条件: 激发源为Mg K<sub>α</sub>, 能量为1 253.6 eV, 工作电流为16 mA, 工作电压为12 kV, 分析器模式为FRR中分辨, 分析室真空度优于 $5\times10^{-7}\text{ Pa}$ , 以沾污碳C1S(284.7 eV)为能量参考。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<sub>4</sub>为参比标准白板)对样品进行紫外可见漫反射光谱(DRS)分析。

### 1.3 样品光催化活性评价

反应装置采用自制的内置光源中空夹套式石英反应器(容积约600 mL)。光源是主频为500 nm的250 W

氘灯(平均光照强度为150 000 lx), 紫外光部分用420 nm滤光片滤掉(上海海鸥有色光学玻璃公司, JB-420)。反应前将600 mL的蒸馏水煮沸20 min以尽量除去反应体系中的空气, 待其冷却至室温后加入到反应装置中, 同时加入2.0 g的催化剂样品, 控制反应的pH值为2.0, 电子接受体Fe<sup>3+</sup>的浓度为16.0 mmol/L。采用磁力搅拌器使催化剂保持悬浮, 利用外部的循环水控制反应体系温度在室温。采用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)检测光催化反应气相产物成分, 根据反应产物吸收峰的位置和面积, 并借助高纯氢气、氧气(纯度均≥99.999%, 长沙高科特种气体厂)标准曲线图, 即可计算出产物中氢气和氧气的体积分数, 计算结果如表1所示。在光催化反应过程中, Fe<sup>3+</sup>会不断转化为Fe<sup>2+</sup>。Fe<sup>2+</sup>浓度的不断增大不仅会影响析氧速率, 还可能导致少量氢气产生, 使产物中氧气的体积分数降低。从表1的结果可以看出, 即使反应体系中Fe<sup>2+</sup>浓度为0, 反应产物中也有极微量氢气, 且随着反应体系中Fe<sup>2+</sup>浓度增大, 反应产物中氢气的体积分数也增大, 但是, 即使[Fe<sup>2+</sup>]/[Fe<sup>3+</sup>]达到1/2, 反应产物中氢气的体积分数也只有0.250%。因此, 实际在光催化反应中, 由于只有少量电子接受体Fe<sup>3+</sup>转化为Fe<sup>2+</sup>, 所以反应产物中绝对多数是氧气。

表1 具有不同[Fe<sup>3+</sup>]/[Fe<sup>2+</sup>]比例体系反应产物的组成

Table 1 Composition of architecture reacting products with different ratios of [Fe<sup>3+</sup>]/[Fe<sup>2+</sup>]

[Fe <sup>3+</sup> ]/[Fe <sup>2+</sup> ]	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
2/1	0.250	99.750
5/1	0.180	99.820
5/1	0.084	99.916
20/1	0.077	99.933
∞	0.077	99.933

## 2 结果与讨论

### 2.1 Y<sup>3+</sup>掺杂WO<sub>3</sub>样品的晶体结构

图1所示为不同样品的XRD谱。由图1可以看出, 样品均为单斜晶型, 没有观察到与Y<sup>3+</sup>相关的物相的特征衍射峰, 这可能是由于其含量较低, 受仪器精度所限未能检出。根据Scherrer公式, 纯样品主晶相的平均晶粒粒径为40 nm, Y<sup>3+</sup>掺杂样品主晶相的平均晶粒粒径为38 nm。可见, 低量Y<sup>3+</sup>掺杂导致WO<sub>3</sub>粒子的粒径减小。根据公式<sup>[11]</sup>:  $\varepsilon = \Delta d/d = \beta/4tg \theta$  ( $\varepsilon$ 为晶格畸变率,  $d$ 为平均微晶尺寸,  $\beta$ 为主要XRD衍射

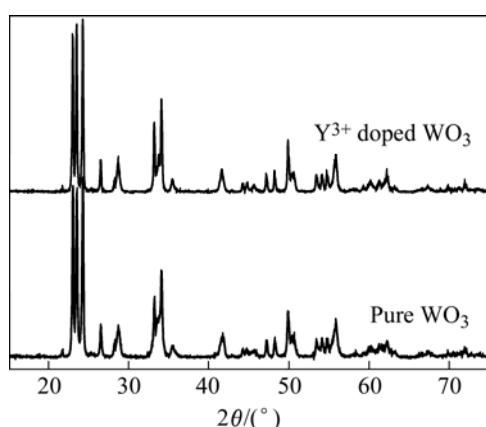
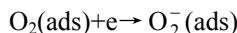
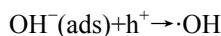


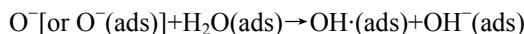
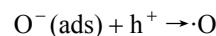
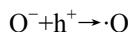
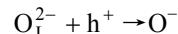
图 1 纯  $\text{WO}_3$  和  $\text{Y}^{3+}$ 掺杂  $\text{WO}_3$  样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of pure  $\text{WO}_3$  and  $\text{Y}^{3+}$  doped  $\text{WO}_3$  samples

峰的半高宽), 可估算掺杂样品的晶格畸变。计算表明,  $\text{Y}^{3+}$ 掺杂  $\text{WO}_3$  的晶格畸变率约为 0.2%。可见, 掺杂导致样品的晶格发生一定的畸变。畸变不仅能引入缺陷, 而且会导致表面氧空位增加。分析认为,  $\text{W}^{6+}$ 和  $\text{Y}^{3+}$ 的离子半径分别为 62 和 93 pm, 由于  $\text{Y}^{3+}$ 的离子半径明显大于  $\text{W}^{6+}$ 的,  $\text{Y}^{3+}$ 很难进入  $\text{WO}_3$  晶格内部,  $\text{Y}^{3+}$ 可能以氧化物小团簇的形式堆积在  $\text{WO}_3$  晶粒的表面或弥散在  $\text{WO}_3$  晶格间隙间, 并且形成所谓的第二相。第二相的存在能够阻止晶粒的长大或使晶格产生一定的畸变, 从而改变催化剂的活性。同时, 为了补偿晶格畸变产生的应力,  $\text{WO}_3$  晶格表面的氧原子容易逃离晶格而起到空穴捕获作用。因此, 与常有的空穴和电子的捕获途径<sup>[12]</sup>相比, 如:



晶格膨胀的样品有可能参与另外的捕获途径, 如:



这样,  $\text{Y}^{3+}$ 掺杂降低了  $\text{WO}_3$  光生电子和空穴重新复合的几率, 而表现出更好的光催化活性。

## 2.2 掺杂样品表面性质的 XPS 谱分析

图 2 所示为经 600 °C 焙烧的纯  $\text{WO}_3$  和 0.05%  $\text{Y}^{3+}$ 掺杂的  $\text{WO}_3$  样品的 XPS 谱。由图 2 可以看出, 两种粒子表面主要含有钨和氧两种元素,  $\text{W}4f$  的电子结合能是 36.27 eV,  $\text{O}1s$  的电子结合能是 530.25 eV。掺杂

样品的 XPS 谱中没有检测出粒子表面  $\text{Y}$  在 158 eV 附近的特征峰, 说明在样品表面  $\text{Y}$  的含量极低, 说明掺杂的  $\text{Y}^{3+}$ 可能以氧化物小团簇的形式弥散在  $\text{WO}_3$  晶格间隙间而不是表面, 与 XRD 的分析结果相吻合。

对样品表面钨物种的  $\text{W}4f$  进行拟合处理(见图 3)的结果表明, 样品表面的钨物种以  $\text{W}^{6+}$ 和  $\text{W}^{5+}$ 两种形态存在。在纯  $\text{WO}_3$  催化剂样品表面 35.42 和 37.42 eV

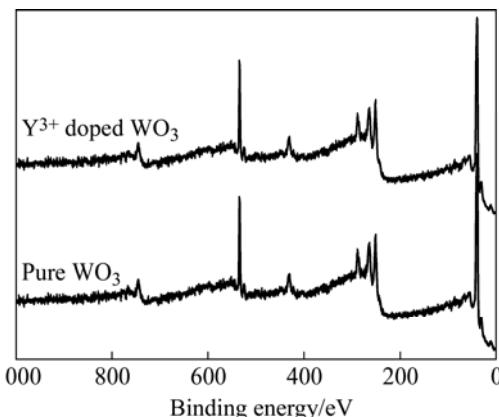


图 2 纯  $\text{WO}_3$  和  $\text{Y}^{3+}$ 掺杂  $\text{WO}_3$  样品的 XPS 谱

Fig.2 XPS spectra of pure  $\text{WO}_3$  and  $\text{Y}^{3+}$  doped  $\text{WO}_3$  samples

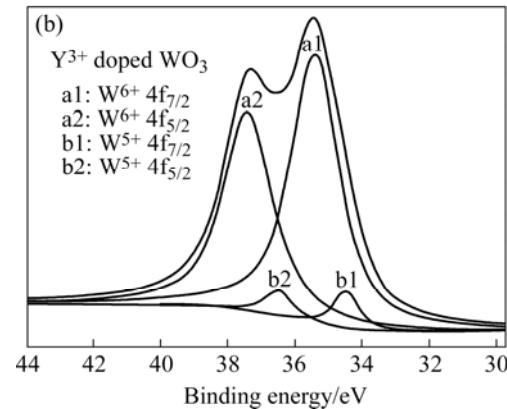
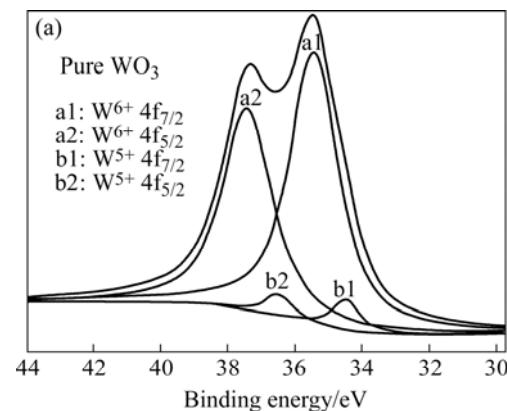


图 3 纯  $\text{WO}_3$  和  $\text{Y}^{3+}$ 掺杂  $\text{WO}_3$  样品  $\text{W}4f$  的 XPS 谱

Fig.3 XPS spectra of  $\text{W}4f$  region for surface of pure  $\text{WO}_3$  and  $\text{Y}^{3+}$  doped  $\text{WO}_3$

分别对应于  $\text{W}^{6+}$  的  $4\text{f}_{7/2}$  和  $4\text{f}_{5/2}$ , 占 94.26%; 34.50 和 36.50 eV 分别对应于  $\text{W}^{5+}$  的  $4\text{f}_{7/2}$  和  $4\text{f}_{5/2}$ , 占 5.7%。在 0.05%  $\text{Y}^{3+}$  掺杂  $\text{WO}_3$  催化剂样品表面 35.42 和 37.42 eV 分别对应于  $\text{W}^{6+}$  的  $4\text{f}_{7/2}$  和  $4\text{f}_{5/2}$ , 占 90.7%; 34.50 和 36.50 eV 分别对应于  $\text{W}^{5+}$  的  $4\text{f}_{7/2}$  和  $4\text{f}_{5/2}$ , 占 9.3%。由上述结果可知,  $\text{Y}^{3+}$  掺杂导致  $\text{WO}_3$  催化剂样品表面  $\text{W}^{5+}$  含量略有增加。这可能是掺杂离子容易在  $\text{WO}_3$  晶格表面发生氧化还原反应, 然后通过扩散产生氧空位, 从而使氧空位的含量增加, 使  $\text{W}^{5+}$  的含量增加。HUANG 等<sup>[13]</sup>对  $\text{TiO}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$  复合体系研究时, 曾提出过类似的观点。

O 元素的 XPS 谱(见图 4)是不对称的, 说明粒子表面的氧物种不是由单一的晶格氧组成(529.90 eV), 至少还应含有吸附氧(530.95 eV)。为此, 对样品表面氧物种的 O1s 峰进行拟合处理(见图 4), 拟合结果列于表 2。结果表明, 样品表面的氧物种以晶格氧和吸附氧两种形态存在,  $\text{Y}^{3+}$  掺杂导致  $\text{WO}_3$  催化剂样品表面吸附氧含量增加, 晶格氧含量减少, 即氧空位增加, 与 W4f 的分析结果相一致。另外, 由于氧空位带正电荷, 所以多的氧空位含量可以相应地减少自由电子的

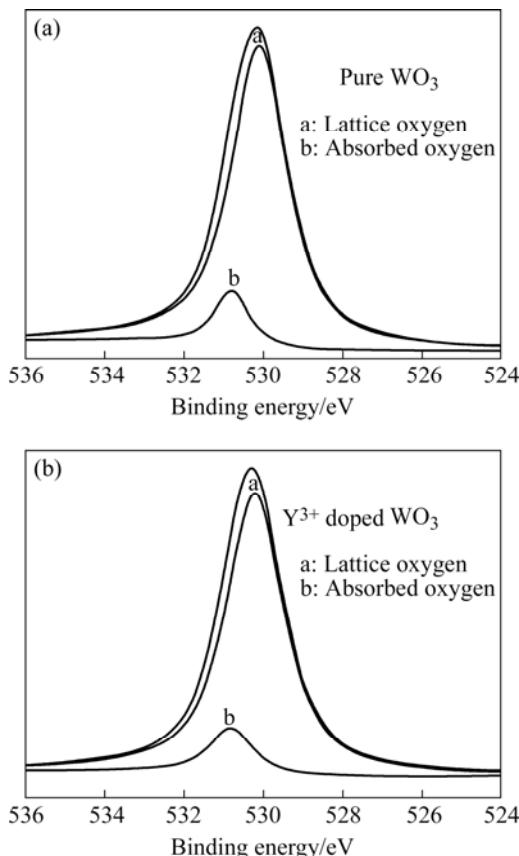


图 4 纯  $\text{WO}_3$  和  $\text{Y}^{3+}$  掺杂  $\text{WO}_3$  样品 O1s 的 XPS 谱

**Fig.4** XPS spectra of O1s region for surface of pure  $\text{WO}_3$  and  $\text{Y}^{3+}$  doped  $\text{WO}_3$

表 2 不同样品表面氧物种的 XPS 谱拟合结果

**Table 2** Curve fitting results of XPS spectra for oxygen species on surface of different samples

Sample	$E_b/\text{eV} (w(\text{O})\%)$	
	O1s (Lattice oxygen)	O1s (Adsorbed oxygen)
Pure $\text{WO}_3$	530.2 (91.73)	530.80 (8.27)
$\text{Y}^{3+}$ doped $\text{WO}_3$	530.2 (89.57)	530.80 (10.43)

含量; 同时, 表面氧空位含量的增加可以提高电子与表面吸附物质的氧化反应, 即增加了界面电子的迁移速率, 可以使  $\text{Y}^{3+}$  掺杂  $\text{WO}_3$  催化剂表面产生更多的·OH 和· $\text{O}_2$ , 大大提高了催化剂样品的光催化活性<sup>[14]</sup>。故这种掺杂型  $\text{Y}^{3+}/\text{WO}_3$  催化剂既有利于抑制电子-空穴复合过程, 同时由于内部  $\text{Y}^{3+}$  的存在, 使其更加容易被可见光激发。

### 2.3 掺杂样品的 UV-Vis 漫反射光谱性质

图 5 所示为经 600 °C 焙烧的纯的  $\text{WO}_3$  和 0.05%  $\text{Y}^{3+}$  掺杂的  $\text{WO}_3$  样品的 UV-Vis 漫反射光谱(DRS)图。由图可知, 在 200~380 nm 的紫外区内,  $\text{Y}^{3+}$  掺杂  $\text{WO}_3$  样品的反射率明显高于纯  $\text{WO}_3$ 。也就是说, 纯  $\text{WO}_3$  对紫外光的响应优于  $\text{Y}^{3+}$  掺杂  $\text{WO}_3$ 。在 380~700 nm 的可见光范围内,  $\text{Y}^{3+}$  掺杂  $\text{WO}_3$  样品的反射率明显小于纯  $\text{WO}_3$  的, 反射率的减小意味着对可见光吸收的加强, 即  $\text{Y}^{3+}$  掺杂  $\text{WO}_3$  样品的吸光性能明显得以改善。这可能部分是掺杂使样品形成了掺杂能级, 光生电子和空穴可以经过这些掺杂能级发生跃迁<sup>[15]</sup>。此外, 掺杂使体系的氧空位增加, 而氧空位具有束缚电子的能力, 这些被正电中心氧空位束缚的电子很容易被激发到导带, 进而改变样品的吸光性能。因而在 380~700

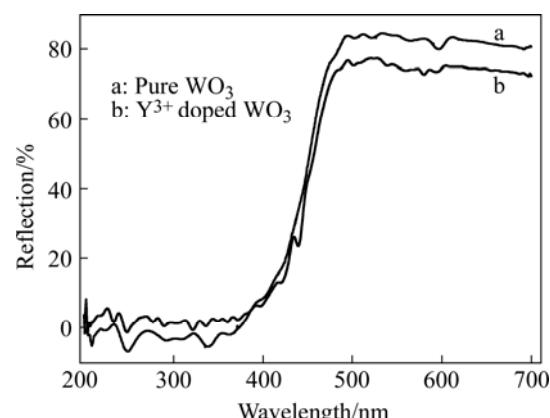


图 5 纯  $\text{WO}_3$  和  $\text{Y}^{3+}$  掺杂  $\text{WO}_3$  样品的 UV-Vis 漫反射光谱

**Fig.5** UV-Vis diffuse reflectance spectra of pure  $\text{WO}_3$  and  $\text{Y}^{3+}$  doped  $\text{WO}_3$

nm范围内，掺杂催化剂的光吸收性能可望增强。

## 2.4 光催化分解水析氧活性

纯 $\text{WO}_3$ 和0.05% $\text{Y}^{3+}$ 掺杂 $\text{WO}_3$ 样品的可见光光催化分解水析氧活性如图6所示。由图6可见， $\text{Y}^{3+}$ 掺杂 $\text{WO}_3$ 样品在可见光辐射下光催化分解水析氧速率为161.3 $\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ ，明显高于纯 $\text{WO}_3$ 的93 $\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ ，光催化活性显著提高。

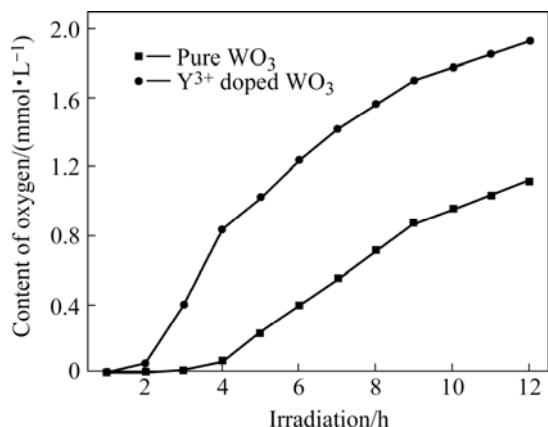


图6 纯 $\text{WO}_3$ 和 $\text{Y}^{3+}$ 掺杂 $\text{WO}_3$ 样品光催化分解水制氧活性

Fig.6 Photocatalytic activity of pure  $\text{WO}_3$  and  $\text{Y}^{3+}$  doped  $\text{WO}_3$  for water splitting to oxygen

一般认为，光催化活性是由催化剂的吸收光的能力、电荷分离和向底物转移的效率共同决定的<sup>[16]</sup>， $\text{WO}_3$ 吸收光的能力越强，光催化反应的活性也就越高。因此， $\text{Y}^{3+}$ 掺杂 $\text{WO}_3$ 样品对可见光吸收能力的增强，将有利于提高体系的光催化活性。同时， $\text{Y}^{3+}$ 掺杂导致催化剂表面的晶格氧含量减少，表面氧缺陷的含量增加。缺陷能够成为电子-空穴的陷阱从而延长其寿命，提高量子化效率，导致光催化活性增强。

## 3 结论

1)  $\text{Fe}^{3+}$ 存在条件下，经600℃焙烧的0.05% $\text{Y}^{3+}$ 掺杂 $\text{WO}_3$ 样品的可见光催化分解水产氧速率为161.3 $\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ ，明显高于纯 $\text{WO}_3$ 的93 $\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ ，光催化活性显著提高。

2) 低量 $\text{Y}^{3+}$ 掺杂对 $\text{WO}_3$ 样品的晶型没有影响，掺杂前后样品均为单斜晶型；低量 $\text{Y}^{3+}$ 掺杂导致 $\text{WO}_3$ 样品的晶格产生一定程度的畸变；XPS分析表明， $\text{Y}^{3+}$ 掺杂导致 $\text{WO}_3$ 样品表面 $\text{W}^{5+}$ 的含量及氧空位增加；DRS分析表明， $\text{Y}^{3+}$ 掺杂能够拓展 $\text{WO}_3$ 样品对可见光的响应范围，提高其光催化活性。

## REFERENCES

- [1] GRATIAN R B, HIRONORI A. The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders[J]. Applied Catalysis A, 2001, 210: 181–191.
- [2] 高友良, 陈启元, 尹周澜, 周建良, 李洁.  $\text{O}_2/\text{Ar}$ 气氛中仲钨酸铵热分解制备的 $\text{WO}_3$ 光催化分解水析氧活性[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 904–908.  
GAO You-liang, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, ZHOU Jian-liang, LI Jie. Photocatalytic activity for  $\text{O}_2$  evolution of  $\text{WO}_3$  prepared through pyrolysis of ammonium paratungstate under  $\text{O}_2/\text{Ar}$  atmosphere[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(5): 904–908.
- [3] SAYAMA K, YOSHIDA R, KUSAMA H, OKABE K, ABE Y, ARAKWA H. Photocatalytic decomposition of water into  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  by a two-step photoexcitation reaction using a  $\text{WO}_3$  suspension catalyst and an  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  redox system[J]. Chem Phys Lett, 1997, 277: 387–391.
- [4] BAMWENDA G R, ARAKAWA H. The photoinduced evolution of  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$  from a  $\text{WO}_3$  aqueous suspension in the presence of  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001, 70: 1–13.
- [5] 刘华俊, 彭天右, 肖江蓉, 赵德, 彭正合.  $\text{Tb}^{3+}$ 掺杂纳米 $\text{WO}_3$ 的制备及其光催化性能[J]. 武汉大学学报(理工版), 2005, 51(4): 397–401.  
LIU Hua-jun, PENG Tian-you, XIAO Jiang-rong, ZHAO De, PENG Zheng-he. Preparation and Photocatalytic Activity of Nanoscale  $\text{Tb}^{3+}$ -Doped  $\text{WO}_3$ [J]. Wuhan University Journal(Natural Science Edition), 2005, 51(4): 397–401.
- [6] WANG H Y, XU P, W T M. Doping of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in photocatalytic nanocrystalline/nanoporous  $\text{WO}_3$  films[J]. The solid Films, 2001, 388: 68–72.
- [7] TAYLOR C E, NOCETI R P. New developments in the photocatalytic conversion of methane to methanol[J]. Catalysis Today, 2000, 55: 259–267.
- [8] 邹丽霞, 钟秦, 刘庆成. 微孔纳米三氧化钨的制备表征及掺稀土后光催化活性研究[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(5): 602–607.  
ZOU Li-xia, ZHONG Qin, LIU Qing-cheng. Preparation and characterization of microporous nano-tungsten oxide and its photocatalytic activity after doping rare earth[J]. Journal of The Chinese Rare Earth Society, 2005, 23(5): 602–607.
- [9] 高远, 徐安武, 祝静艳, 刘汉钦. RE/TiO<sub>2</sub>用NO<sub>2</sub>光催化氧化的研究[J]. 催化学报, 2001, 22(1): 53–56.  
GAO Yuan, XU An-wu, ZHU Jing-yan, LIU Han-qin. Study on photocatalytic oxidation of nitrite over RE/TiO<sub>2</sub> photocatalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2001, 22(1): 53–56.
- [10] 魏少红, 牛新书, 蒋凯.  $\text{WO}_3$ 纳米材料的NO<sub>2</sub>气敏特性[J]. 传感器与微系统, 2002, 21(11): 11–13.

- WEI Shao-hong, NIU Xin-shu, JIANG Kai. Gas sensitivity to NO<sub>2</sub> of WO<sub>3</sub> nanosized material[J]. Journal of Transducer Technology, 2002, 21(11): 11–13.
- [11] 尹荔松, 周歧发, 詹新桂, 林光明, 张进修. 纳米 TiO<sub>2</sub>粉晶的 XRD 研究[J]. 功能材料, 1999, 30(5): 498–450.
- YIN Li-song, ZHOU Qi-fa, TANG Xin-gui, LIN Guang-min, ZHANG Jin-xiu. The XRD study of nanometer TiO<sub>2</sub> powders[J]. Journal of Functional Materials, 1999, 30(5): 498–450.
- [12] 杜俊平. 掺杂 WO<sub>3</sub>的制备及光催化活性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007.
- DU Jun-ping. Preparation and photocatalytic activity of doping WO<sub>3</sub>[D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [13] 黄翠英, 由万胜, 党利琴, 雷志斌, 孙振刚, 张澜萃. 钇掺杂对纳米 TiO<sub>2</sub>光催化分解水制氢活性的影响[J]. 催化学报, 2006, 27(3): 203–209.
- HUANG Cui-ying, YOU Wan-sheng, DANG Li-qin, LEI Zhi-bin, SUN Zhen-gang, ZHANG Lan-cui. Effect of Nd<sup>3+</sup> Doping on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for water decomposition to hydrogen[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(3): 203–209.
- [14] CARP O, HUISMAN C L, RELLER A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide[J]. Progress in Solid Chemistry, 2004, 32: 33–37.
- [15] LONG M C, CAI W M, WANG Z P, LIU G Z. Correlation of electronic structures and crystal structures with photocatalytic properties of undoped, N-doped and I-doped TiO<sub>2</sub>[J]. Chem Phys Lett, 2006, 420: 71–76.
- [16] 张敬畅, 李青, 曹维良. 超临界流体干燥法制备纳米 TiO<sub>2</sub>-ZnO 复合催化剂及其对苯酚降解的光催化性能[J]. 催化学报, 2003, 24(11): 831–834.
- ZHANG Jing-chang, LI Qing, CAO Wei-liang. Preparation of nanosized TiO<sub>2</sub>-ZnO composite catalyst and its photocatalytic performance for degradation of phenol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003, 24(11): 831–834.

(编辑 何学锋)