

钨掺杂金红石型二氧化钛的光催化分解水析氧活性

吴道新^{1,2}, 陈启元², 李洁², 尹周澜², 夏畅斌¹

(1. 长沙理工大学 化学与生物工程学院, 长沙 410114;

2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘要:以钛酸丁酯为原料,用低温超声水解方法合成不同掺杂 W 浓度的金红石型 TiO₂ 光催化剂,采用 XRD、PL、DRS 和 BET 等技术进行催化剂性能表征。在光源为高压汞灯和氙灯、Fe³⁺为电子受体、悬浮液 pH 值为 2.0 的条件下,考察 W 掺杂对金红石型 TiO₂ 的光催化分解水析氧活性的影响。结果表明:当 W 掺杂量为 1.0%~4.0%(摩尔分数)时,W 掺杂没有引起金红石型 TiO₂ 晶型的改变,表面形成氧空位,在导带底附近形成施主能级,有利于光生电子和空穴的分离,掺杂催化剂光致发光强度与其光催化析氧活性的变化趋势一致;当 W 掺杂量为 2.0%时,掺杂催化剂的光催化分解水析氧活性最高,在紫外光和可见光下光催化分解水的析氧速率分别为 148.8 μmol/(L·h)和 102.9 μmol/(L·h),分别比金红石型 TiO₂ 掺杂改性前的析氧速率提高了 30.6%和 65.7%。

关键词:金红石型 TiO₂; 钛酸丁酯; 超声水解; 掺杂钨; 光催化分解水; 析氧

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

Photocatalytic oxidation of water to O₂ over W-dopant of rutile TiO₂

WU Dao-xin^{1,2}, CHEN Qi-yuan², LI Jie², YIN Zhou-lan², XIA Chang-bin¹

(1. College of Chemistry and Biological Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China;

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

Abstract: W doped rutile TiO₂ powders with different W doping concentrations were prepared by low temperature ultrasonic hydrolysis using tetrabutyl titanate(C₁₆H₃₆O₄Ti) as raw material. The powders were characterized by XRD, PL, DRS and BET. Using Fe³⁺ as electron acceptor, under condition of pH=2.0, UV irradiation and visible radiation, the effect of W doping concentration on the photocatalytic oxidation activity of rutile TiO₂ particles was investigated. The results show that when W doping concentration is 1.0%–4.0%, W doping does not cause any change in rutile TiO₂ crystal structure. Therefore, surface oxygen vacancies and the donor energy level near the bottom of the conduction band lead to easier departure of photoinduced electrons from holes to achieve stronger photocatalytic activity. The highest photocatalytic oxygen evolution and PL spectra intensity are achieved when the concentration of W is 2.0%, the O₂ evolution speeds are 148.8 μmol/(L·h) and 102.9 μmol/(L·h) under UV irradiation and visible radiation, which are 30.6% and 65.7% higher than those before being doped.

Key words: rutile TiO₂; tetrabutyl titanate; ultrasonic hydrolysis; W doping; photocatalytic water splitting; O₂ evolution

氢能是人们期待的新的二次能源。利用太阳能光催化分解水(简称光解水)制取氢气^[1],可望使廉价制氢气技术成为现实,具有广泛的应用前景。目前,光解

水的光催化量子化效率还比较低,制备具有较高光催化活性的催化材料以及光解水循环反应体系的实用化,是光解水研究领域的热点^[2]。光解水分为析氢和

析氧 2 个半反应, 而析氧过程是一个难以实现的半反应, 对催化材料的要求高。锐钛矿型 TiO_2 的带隙略高于金红石型 TiO_2 的, 且稳定性比金红石型的差, 金红石型对 O_2 的吸附能力比锐钛矿型的差, 因此, 金红石型 TiO_2 有利于提高光解水析氧活性。BAMWENDA 等^[3-5]研究了 CeO_2 、 WO_3 和 TiO_2 光催化分解水析氧活性, 发现金红石型二氧化钛析氧活性较其他氧化物高。SAYAMA 和 ARAKAWA^[6]研究了负载 Pt 对 TiO_2 分解水催化活性的影响, LEE 等^[7]研究了 NiO 对 TiO_2 负载的光催化效果, 发现在可见光下 TiO_2 光催化活性不高。掺杂金属离子也能够改善催化剂光催化性能^[8-13]。金红石型 TiO_2 虽然在光催化分解水方面被用作催化剂, 但其存在光利用率低和析氧速率不高的缺点。施主掺杂 Nb 和 Ta 能够提高 TiO_2 的催化性能^[14-15], W 掺杂对 TiO_2 光解水析氧研究鲜见报道。

本文作者采用钛酸丁酯低温超声水解方法合成不同掺杂 W 浓度的金红石型 TiO_2 , 采用 X 射线衍射 (XRD)、光致发光光谱 (PL) 和漫反射光谱 (DRS) 等技术进行催化剂的形貌和结构表征。在光源为 250 W 高压汞灯 (或氙灯)、 Fe^{3+} 为电子受体、反应体系 pH 值为 2.0 的条件下, 研究 W 掺杂对金红石型 TiO_2 光催化分解水析氧活性的影响, 并将所得光解水析氧活性与 Nb 和 Ta 掺杂金红石型 TiO_2 的结果相比较。

1 实验

1.1 仪器与试剂

XRD 分析采用日本理学 D/max2250 X 射线衍射分析仪; BET 分析采用美国 Micromeritics Instrument Corporation 公司 ASAP2020 (Surface Area and Porosity Analyzer) 分析; TG-DSC 分析采用瑞士梅特勒-托力多公司 TGA/SDTA851 热重差热同步分析仪; DRS 分析采用北京普析通用仪器有限责任公司的 TU-1901 型紫外-可见分光光度计; PL 分析采用美国 PE 公司 LS-45 型原子荧光分光光度计; 样品制备采用长沙华信合金机电有限公司 SK₂-6-13 型程序控温高温管式电阻炉; 产物氧气的检测采用上海天普分析仪器有限公司 SP-2305 型气相色谱仪 (热导池检测器、氩气为载气、固定相为 5Å 的分子筛)。

钛酸丁酯、无水乙醇、 WO_3 等试剂均为分析纯。

1.2 催化剂的制备

室温下, 将一定量的钛酸丁酯和无水乙醇混合均匀, 将混合物滴加到装有硝酸酸化蒸馏水的烧杯中,

冰水冷却, 45 min 滴加完毕, 超声强化处理 (功率为 100 W, 20~25 kHz, 4 min, 间歇工作频率为 5 s), 磁力搅拌 3 h, 减压浓缩至粘稠, 分别加入 WO_3 后使 W 含量为 1.0%、2.0%、3.0%、4.0%、5.0% (摩尔分数), 继续搅拌 1.5 h, 静置陈化 12 h, 真空干燥。将前驱物置于高温管式炉中 程序控温, 在 850 °C 热处理 3 h (晶相转变温度由 TG-DSC 测定得到), 冷却, 研磨, 得到 W 掺杂 TiO_2 催化剂。

1.3 光催化反应

光催化反应采用自制内置光源夹套式石英反应器 (560 mL), 光源为 250 W 高压汞灯 (氙灯)。将蒸馏水煮沸, 除溶解氧, 冷却后加入到反应器中, 同时加入 1.0 g 的催化剂和电子受体 Fe^{3+} 。磁力搅拌, 恒温水浴, 夹套内流水冷却, 反应温度控制为 298 K, pH 值为 2.0。光催化分解水产生的氧气通过气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 光解水析氧活性

Fe^{3+} 的浓度为 8.0 mmol/L (体系中无 Fe^{3+} 时, 没有氧气产生^[14])、在高压汞灯和氙灯照射下, W 的掺杂浓度对金红石型 TiO_2 催化剂光催化活性的影响如图 1 和 2 所示。由图 1 可知, 析氧活性与 W 掺杂量存在一定的关系: 掺杂 W 能够提高金红石型 TiO_2 催化剂的光催化活性, 掺杂催化剂存在最佳的 W 掺杂浓度; 掺杂浓度为 1.0%~4.0% 时, 掺杂 W 的金红石型 TiO_2 的析氧活性高于未掺杂金红石型 TiO_2 的析氧活性; 掺杂 W 浓度为 5.0% 的金红石型 TiO_2 的析氧活性低于未掺杂金红石型 TiO_2 的析氧活性。在紫外光源和可见光源辐照下, 最佳掺杂浓度为 2.0%。2.0% W 掺杂金红石型 TiO_2 光解水析氧的活性最高, 紫外和可见光源辐照下析氧速率分别达 148.8 $\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 和 102.9 $\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$, 分别比金红石型 TiO_2 掺杂改性前析氧速率提高了 30.6% 和 65.7%。

2.2 催化剂的 XRD 分析

图 2 所示为掺杂 W 改性后的金红石型 TiO_2 的 XRD 谱。从图 3 可知, 所制得的掺杂 TiO_2 催化剂的晶型均为金红石型 (2θ 为 27.380°、36.000° 和 54.250°)。W 的掺入并没有引起 TiO_2 的晶型改变。表 1 所列为 W 掺杂改性后的金红石型 TiO_2 的晶格参数的变化。由表 1 可知, 催化剂的晶格参数 c 随 W 的掺杂浓度的增加而减小。W⁶⁺ 离子半径 (0.062 nm) 比 Ti^{4+} 离子半径

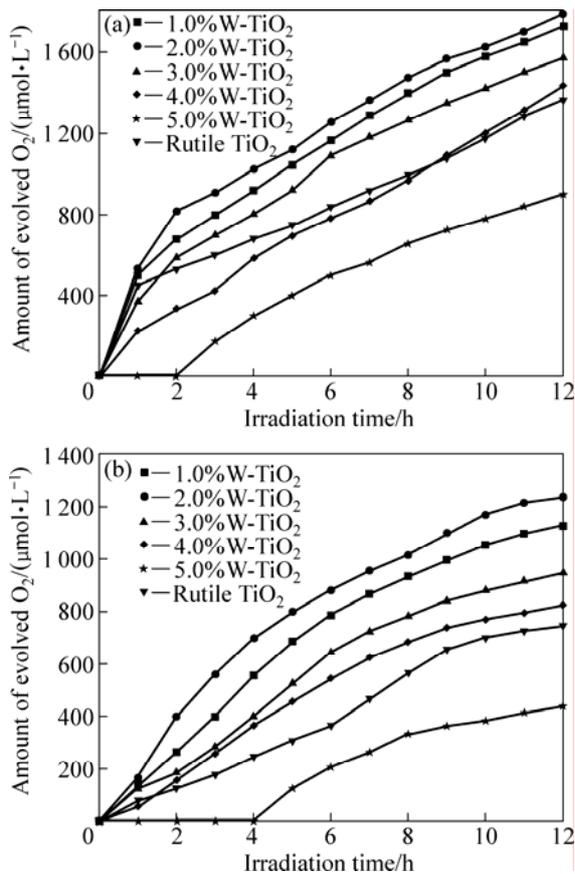


图1 在紫外光和可见光辐照下 W 的掺杂浓度对金红石型 TiO₂ 光解水析氧活性的影响

Fig.1 Effects of W doping concentration on photocatalytic reactivity of rutile TiO₂ for O₂ evolution under ultraviolet radiation (a) and visible radiation (b)

(0.068 nm)小, W 可能以取代方式掺入到金红石型 TiO₂ 的晶格中, 2 种离子的电荷相差较大, W⁶⁺ 弥散在 TiO₂ 晶格之间, 导致晶格内应力增大, 使得晶格畸变增加, 可能成为金红石相优先成核的中心, 使金红石相更容易成核, 从而促使锐钛矿相在较低温度下向金红石相转变, 抑制金红石相的颗粒生长过快, 能够得到粒径小的催化剂。随着 W 掺杂量的增加, 晶粒尺寸先减小后增大, 催化剂比表面积增加, 晶格畸变增加, 晶格参数 *c* 变小。图 3 所示为在紫外光辐射下光催化反应前、后 2.0% W 掺杂金红石型 TiO₂ 的 XRD 谱。由图 3 可知, 经过 12 h 的光催化反应后, 催化剂在光催化反应前、后结构没有发生改变, 没有发生光氧化或光溶解现象, 催化剂具有良好稳定性。

2.3 催化剂光吸收性能

图 4 所示为 W 的掺杂浓度对金红石型 TiO₂ 光吸收性能的影响。由图 4 可知, 在波长 $\lambda < 400$ nm 的紫外光范围内, 掺杂 W 改性的催化剂与未掺杂金红石

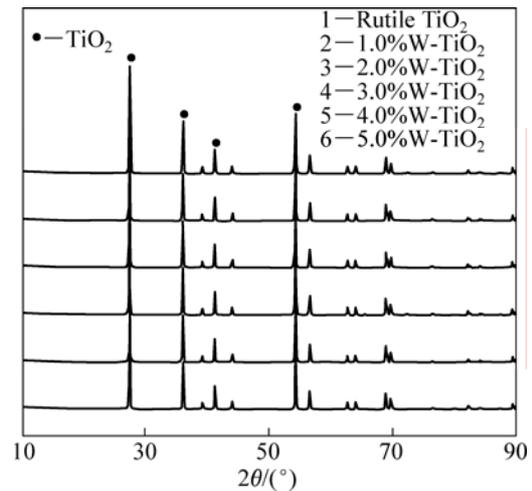


图2 不同掺杂 W 浓度改性后的金红石型 TiO₂ 的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of rutile TiO₂ with different W concentrations

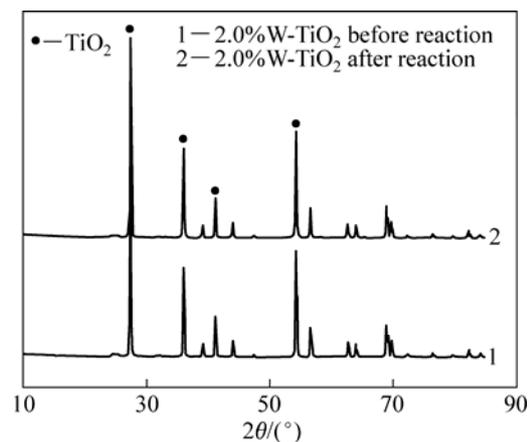


图3 紫外光辐照下光催化反应前后 2.0% W 掺杂金红石型 TiO₂ 的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of rutile TiO₂ powders with 2.0% W doping before and after photocatalytic reaction

表 1 W 掺杂改性后金红石型 TiO₂ 的参数

W doping concentration/%	<i>a</i> /Å	<i>c</i> /Å	Crystal size/nm	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)
0	4.593	2.959	13.3	49.5
1.0	4.595	2.946	11.6	110.2
2.0	4.587	2.935	10.5	141.3
3.0	4.582	2.923	12.4	96.3
4.0	4.581	2.910	12.2	102.3
5.0	4.579	2.907	12.8	75.2

型 TiO₂ 的光吸收强度基本相等, 都表现出较强的紫外光吸收性能; 当 $\lambda > 400$ nm 时, 掺杂 W 的金红石型

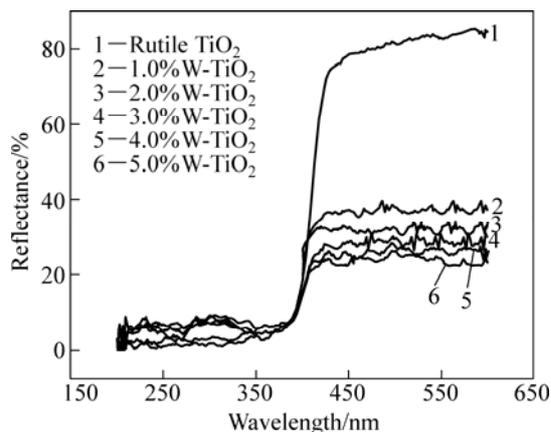


图 4 W 的掺杂浓度对金红石型 TiO₂ 光吸收性能的影响
Fig.4 Influence of W doping concentration on diffuse reflection property of rutile TiO₂

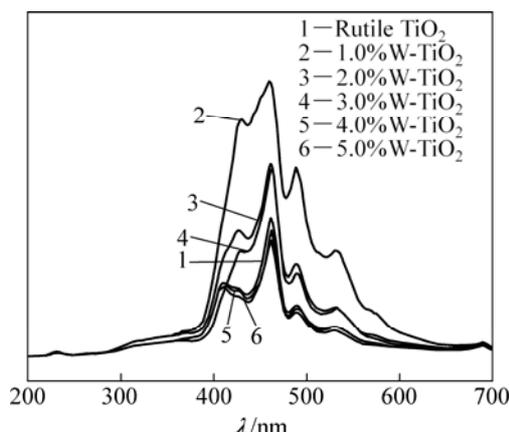


图 5 掺杂 W 改性后的金红石型 TiO₂ 的 PL 谱
Fig.5 PL spectra of rutile TiO₂ powders after being modified by doping W

TiO₂ 具有较强的吸收, 且随着 W 掺杂量的增加, 掺杂金红石型 TiO₂ 催化剂的光吸收强度也有所增加。

产生上述现象的原因可能是: 引入 W 后, 晶格中出现缺陷使催化剂局部的带隙能变小, 材料的无序性增加, 在可见光区的吸收强度增加; 另外, W 的引入在 TiO₂ 带隙中产生施主杂质能级, 使得改性催化剂受激的能量变小, 紫外-可见光谱响应范围向可见光移动。结合图 1 和 2 可以看出, 在一定的掺杂浓度范围内, 在可见光辐照下 W 掺杂改性后催化剂的光解水析氧活性有明显提高。

2.4 催化剂的光致发光性能

图 5 所示为 W 掺杂改性后的金红石型 TiO₂ 的 PL 谱。由图 5 可知, 当激发波长为 225 nm 时, 在波长为 400~550 nm 的范围内, 催化剂分别在 420 nm 和 480 nm 处出现明显的 PL 峰, 前者可归属于带边自由激子发光, 而后者可能为束缚激子发光。掺杂 W 浓度为 1.0%~3.0% 的金红石型 TiO₂ 的 PL 峰强度高于未掺杂金红石型 TiO₂ 的。掺杂 W 浓度为 4.0%~5.0% 时, 掺杂改性金红石型 TiO₂ 的光致发光强度低于未掺杂金红石型 TiO₂ 的。

随着掺杂 W 的浓度的增加, 掺杂 W 使金红石型 TiO₂ 催化剂颗粒晶发生变化(见表 1), 光生电子从催化剂体相运动到表面的平均自由程短, 致使催化剂表面氧空位和缺陷束缚的电子形成激子的几率增大^[16], 在带隙中接近导带底的位置形成激子能级, 产生激子发光, 使发光强度增加。W 掺杂浓度过高使得颗粒变得更小, 掺杂催化剂表面会产生过多的氧空位和缺陷, 在其周围可能会束缚较多的电子, 光生电子与空穴的分离效果降低, 导致光致发光性能减弱。

从图 1 和 5 可知, 金红石型 TiO₂ 掺杂不同 W 浓度改性后, 掺杂催化剂的光催化活性与其 PL 光谱变化趋势基本一致, 即发光性能好的掺杂催化剂析氧活性高, 发光性能差的掺杂催化剂析氧活性低。由此可见, W 掺杂对金红石型 TiO₂ 光催化分解水析氧过程有促进作用, 但光催化析氧与掺杂 W 的量有关, 高浓度掺杂使得其活性反而降低。掺杂 W 以取代方式掺入到 TiO₂ 的晶格中, 由于 W 的电荷比 Ti⁴⁺ 的高, 在 TiO₂ 的禁带中形成施主能级^[17], 该能级位于半导体导带底附近(见图 6)。电子受激发可以很容易转移到杂质能级上, 光生电子的数目就会增加, 同时延长空穴的寿命, 有利于光催化; 另一方面, 由于 W 的电荷比 Ti⁴⁺ 的高, 催化剂表面会出现氧空位^[17], 氧空位能俘获光生电子, 一定程度上使得光生电子与空穴分离, 提高光催化性能。但是, 高浓度掺杂导致氧空位过多, 可能会在其周围束缚较多的电子, 降低光生电子与空穴的分离效果^[18], 降低光催化活性。

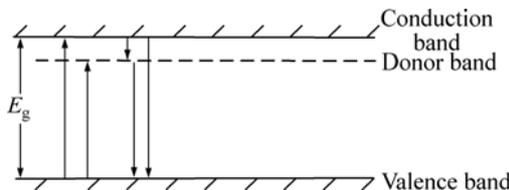


图 6 具有施主能级的金红石型 TiO₂ 的能带图
Fig.6 Energy band structure of rutile TiO₂ photocatalyst with donor doping

2.5 Nb、Ta 和 W 掺杂金红石型 TiO₂ 的光催化活性

从文献[14]、[15]和图 1 的结果可以比较 Nb、Ta 和 W 掺杂对金红石型 TiO₂ 可见光解水析氧活性的影

响,其结果如表2所列。由表2可知,Nb、Ta和W的掺入均起到改善和提高金红石型TiO₂的光解水析氧活性。在紫外光源辐照下,未掺杂金红石型TiO₂光解水析氧速率为113.8 μmol/(L·h),而Nb、Ta和W掺杂金红石型TiO₂光解水析氧速率提高到138.1、130.4和148.8 μmol/(L·h),分别提高21.3%、14.6%和30.6%;在可见光辐照下,未掺杂金红石型TiO₂光解水析氧速率为62.1 μmol/(L·h),而Nb、Ta和W掺杂金红石型TiO₂光解水析氧速率提高到80.4、69.6和102.9 μmol/(L·h),分别提高29.5%、12.1%和65.7%。由此可见,光辐照条件下掺杂催化剂的光解水析氧活性提高程度比紫外光辐照条件下明显。

表2 Nb、Ta和W掺杂对金红石型TiO₂光解水析氧活性的影响

Table 2 Effects of Nb, Ta and W doping on photocatalytic reactivity of TiO₂ for oxygen evolution

Photocatalyst	Oxygen evolution rate/(μmol·L ⁻¹ ·h ⁻¹)	
	Ultraviolet light radiation	Visible light radiation
TiO ₂	113.8	62.1
1.0%Nb- TiO ₂	138.0	80.4
1.0%Ta- TiO ₂	130.4	69.6
2.0%W- TiO ₂	148.8	102.9

从Nb和Ta掺杂金红石型TiO₂的XRD谱^[14-15]和图2可知,掺杂离子的引入并没有改变金红石型TiO₂的晶体结构,Nb和Ta的离子半径分别为0.069 nm和0.068 nm,与Ti的离子半径(0.068 nm)相比,都比较接近,可掺入到金红石型TiO₂晶格中。Nb⁵⁺和Ta⁵⁺二者的电子层排布相近,最外电子层排布相同,离子半径相同,但由于Nb在周期表位置处于Ta的上方,故Nb⁵⁺比Ta⁵⁺的电负性更大,对O²⁻更具有吸引力进而引起金红石型TiO₂的晶格畸变更大。而W离子半径为0.062 nm,与Ti的离子半径相差较大,W取代Ti进入TiO₂晶格后,W⁶⁺弥散在TiO₂晶格之间,可能成为金红石相优先成核的中心,使金红石相更容易成核,从而促使锐钛矿相在较低的温度下向金红石相转变,抑制金红石相的迅速长大,引起TiO₂晶格畸变较大。W⁶⁺掺杂引起金红石型TiO₂的晶格畸变比Nb⁵⁺和Ta⁵⁺引起的晶格畸变大,W⁶⁺的掺入使费米能级和平带能向上漂移,表面势垒变高,空间电荷区变窄,光生电子空穴得到有效的分离,导致W掺杂金红石型TiO₂的析氧活性比Nb⁵⁺和Ta⁵⁺掺杂的析氧活

性高。

3 结论

1) W掺杂金红石型TiO₂的光催化分解水析氧活性与掺杂W的量有关,低浓度W掺杂能够提高金红石型TiO₂析氧活性,高浓度掺杂反而降低其析氧活性。

2) 在Fe³⁺的初始浓度为8.0 mmol/L, pH=2.0, W掺杂量为2.0%时,掺杂催化剂的光催化分解水析氧活性最高,紫外光和可见光下光催化分解水的析氧速率分别为148.8 μmol/(L·h)和102.9 μmol/(L·h),分别比掺杂改性前的金红石型TiO₂的析氧速率提高了30.6%和65.7%。

3) 当W的掺杂量为1.0%~5.0%时,W掺杂没有引起金红石型TiO₂的晶型改变,掺杂催化剂光的吸收、光致发光强度与其光催化析氧活性的变化趋势基本一致。

4) Nb、Ta和W的掺入均起到改善和提高金红石型TiO₂的光解水析氧活性,W掺杂金红石型TiO₂的析氧活性比Nb⁵⁺和Ta⁵⁺掺杂的析氧活性高;在可见光辐照下,掺杂催化剂的光解水析氧活性提高程度比紫外光辐照条件下的明显。

REFERENCES

- [1] HONDA K, FUJISHIMA A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] 杨亚辉, 陈启元, 尹周澜, 李洁, 梁胜. Fe³⁺和Cr³⁺掺杂对K₄Nb₆O₁₇光催化活性的影响[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(5): 647-650.
YANG Ya-hui, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, LI Jie, LIANG Sheng. Photocatalytic activity of K₄Nb₆O₁₇ doped with Fe³⁺ and Cr³⁺[J]. Journal of Rare Earth, 2004, 22(5): 647-650.
- [3] BAMWENDA G R, UESIGI T, ABE Y. The photocatalytic oxidation of water to O₂ over pure CeO₂, WO₃, and TiO₂ using Fe³⁺ and Ce⁴⁺ as electron acceptors[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 205(1/2): 117-128.
- [4] BAMWENDA G R, ARAKAWA H. Cerium dioxide as a photocatalyst for water decomposition to O₂ in the presence of Ce_{aq}⁴⁺ and Fe_{aq}³⁺ species[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 161(1/2): 105-113.
- [5] BAMWENDA G R, ARAKAWA H. The photoinduced evolution of O₂ and H₂ from a WO₃ aqueous suspension in the presence of Ce⁴⁺/Ce³⁺[J]. Solar Energy Materials and Cells, 2001, 70(1):

- 1-14.
- [6] SAYAMA K, ARAKAWA H. Effect of carbonate salt addition on the photocatalytic decomposition of liquid water over Pt-TiO₂ catalyst[J]. The Journal of Chemical Society: Faraday Transactions, 1997, 93(8): 1647-1654.
- [7] LEE S G, LEE S, LEE H I. Photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing CN⁻ as a hole scavenger[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 207(1/2): 173-181.
- [8] WONG W K, MALA M A. Doped TiO₂ for solar energy applications[J]. Solar Energy, 1986, 36(2): 163-166.
- [9] CHOI W, TERMIN A, MICHAEL R H. The role of metal ion dopants in quantum sized TiO₂ correlation between photo reactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. J Phys Chem, 1994, 98(51): 13669-13672.
- [10] RODELLA C B, MASTELARO V R. Structural characterization of the V₂O₅/TiO₂ system obtained by the sol-gel method[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003, 64(5): 833-839.
- [11] ISHIBASHI K, FUJISHIMA K, WATANABE T, HASHIMOTO K. Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 134(1/2): 139-142.
- [12] LIU H, MA H T, LI X Z, LI W Z, WU M, BAO X H. The enhancement of TiO₂ photocatalytic activity by hydrogen thermal treatment[J]. Chemosphere, 2003, 50(1): 39-46.
- [13] PICCHAT P, HERRMANN V H, DISDIER J. Modification of the TiO₂ Electron density by ion doping or metal deposit and consequences for photoassisted reactions[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1984(5): 319-326.
- [14] 吴道新, 陈启元, 李 洁, 尹周澜. Nb⁵⁺掺杂 γ -TiO₂ 的光催化分解水产氧活性研究[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(1): 171-176.
- WU Dao-xin, CHEN Qi-yuan, LI Jie, YIN Zhou-lan. The photocatalytic oxidation of water to O₂ over Nb⁵⁺-dopant of γ -TiO₂[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(1): 171-176.
- [15] 吴道新, 陈启元, 李 洁, 尹周澜. 钽掺杂金红石型二氧化钛光催化分解水的析氧活性[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 360-365.
- WU Dao-xin, CHEN Qi-yuan, LI Jie, YIN Zhou-lan. Photocatalytic oxidation of water to O₂ over Ta-dopant of rutile TiO₂[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 360-365.
- [16] JING Li-qiang, SUN Xiao-jun, XIN Bai-fu, WANG Bai-qi, CAI Wei-min, FU Hong-gang. The preparation and characterization of La doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(10): 3375-3382.
- [17] 徐毓龙. 氧化物与化合物半导体基础[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1991.
- XU Yu-long. Semiconductor basis on oxides and compounds[M]. Xi'an: Xi'an University of Electronic Science and Technology Press, 1991.
- [18] 高友良, 陈启元, 尹周澜, 胡慧萍, 李 洁. 氧空位对 WO₃ 光催化析氧活性影响的研究[J]. 无机化学学报, 2005, 21(10): 1510-1514.
- GAO You-liang, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, HU Hui-ping, LI Jie. Influence of oxygen vacancies of WO₃ on photocatalytic activity for O₂ evolution[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(10): 1510-1514.

(编辑 李艳红)