

介孔 TiO_2/WO_3 空心球的制备及其可见光光催化性能

喻 洋¹, 佟明兴¹, 何玉兰¹, 陈 辉¹, 高 静^{1,2}, 李国华^{1,2}

(浙江工业大学 1. 化学工程学院; 2. 绿色化学合成技术国家重点实验室培训基地, 杭州 310014)

摘 要: 以硫酸氧钛和偏钨酸铵为前驱体, 以柠檬酸作为络合剂, 采用喷雾干燥-高温煅烧两步法制备了介孔 TiO_2/WO_3 空心球复合材料。利用 SEM、TEM、BET、XRD、UV-Vis DRS 等手段对样品的形貌、微结构、比表面积、晶相组成和光学性能进行了表征和分析, 以亚甲基蓝为模拟降解物考察其光催化性能。结果表明: 复合材料为介孔空心球状结构, 球体分散好, 直径主要分布在 1 μm 左右; 球壁由纳米颗粒和空隙构成, 随着煅烧温度的升高, 颗粒粒径不断增大, 空隙孔径不断增大。性能研究结果表明, TiO_2 与 WO_3 复合后, 样品对光的吸收范围扩展到了可见光区域, 这有利于提高太阳光的利用率; 当前驱体中 WO_3 含量为 3mol%, 样品的煅烧温度为 500℃ 时, 复合材料具有最好的光催化性能: 对亚甲基蓝降解率可达 99.1%, 而 P25 的降解率仅为 29.5%。

关 键 词: 二氧化钛; 三氧化钨; 介孔空心球; 光催化; 亚甲基蓝

中图分类号: O643 文献标识码: A

Preparation and Visible-light Photocatalytic Performance of Mesoporous Hollow TiO_2/WO_3 Spheres

YU Yang¹, TONG Ming-Xing¹, HE Yu-Lan¹, CHEN Hui¹, GAO Jing^{1,2}, LI Guo-Hua^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: By using titanyl sulfate and ammonia metatungstate (AMT) as precursors and citric acid as a complexing agent, mesoporous hollow spheres of TiO_2/WO_3 composites were prepared *via* a two-step approach, which included a spray-drying process followed by a high-temperature calcination course. The morphologies, microstructures, surface area, crystal phase, and optical properties of the composites were characterized by SEM, TEM, BET, XRD and UV-Vis DRS. The results showed that the TiO_2/WO_3 composites were well-dispersed mesoporous hollow spheres with diameters around 1 μm , of which the wall consisted of nanoparticles and mesopores. What's more, nanoparticles and mesopores increased with the calcination temperature. UV-Vis DRS analysis showed that the absorption spectra of TiO_2/WO_3 composites could extend from ultraviolet region to visible region, which was helpful to improve the utilization efficiency of sunlight. In addition, photocatalytic activities of the prepared samples were investigated by photo-degradation of methylene blue (MB). It's found that the composite containing 3% molar ratio of WO_3 with calcination temperature of 500℃ showed the best photocatalytic activity. The degradation efficiency of MB with this composite could reach 99.1%, much higher than that of P25, which was only 29.5% under the same conditions.

收稿日期: 2016-06-15; 收到修改稿日期: 2016-09-12

基金项目: 国家自然科学基金(21173193, 21301154); 浙江省自然科学基金(Y4080209, Y406094); 宁波市自然科学基金(2014A610116)

National Natural Science Foundation of China (21173193, 21301154); Natural Science Foundation of Zhejiang Province(Y4080209, Y406094); Natural Science Foundation of Ningbo (2014A610116)

作者简介: 喻 洋(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: 2111401151@zjut.edu.cn

通讯作者: 李国华, 教授. E-mail: nanozjut@zjut.edu.cn

Key words: titania dioxide; tungsten trioxide; mesoporous hollow sphere; photocatalytic; methylene blue

TiO₂ 具有氧化能力强、催化活性高、物理性质稳定、价廉和无毒等优点, 已成为污水处理、空气净化和自洁等领域研究最为深入的光催化材料^[1-3]。但是, 由于 TiO₂ 的禁带宽度较大, 只有能量较高的紫外光才能激发其光催化活性, 而太阳光中紫外光只占 4.5% 左右, 因此 TiO₂ 的太阳光的利用率较低^[4-5]。并且, TiO₂ 的光生电子和空穴容易复合, 这大大降低了其光催化效率^[6]。因此, 人们通过改性来拓展 TiO₂ 对太阳光的吸收范围, 以提高太阳光利用率, 或者通过抑制电子和空穴的复合来延长光生电子和空穴的寿命, 从而提高其光催化效率^[7-8]。

二元半导体复合可以使光生载流子在不同能级之间运输与分离, 从而延长载流子的寿命, 提高量子效率。研究表明, 将 ZnO^[9]、V₂O₅^[10]、ZrO₂^[11-12]、CdS^[13-14]、WO₃^[15-18] 等与 TiO₂ 复合改性是拓宽 TiO₂ 光吸收范围和促进电荷分离的有效方法。其中, WO₃ 是一种带隙能($E_g=2.4\sim 2.8$ eV) 较低的过渡金属氧化物, 与 TiO₂ 复合可形成异质结结构, 能够有效地促进光生电子与空穴对的分离, 进而提高其光催化活性^[19]。常见的 TiO₂/WO₃ 复合光催化剂制备方法有球磨法^[20]、共沉淀法^[21]、浸渍法^[22]、水热法^[23]、模板法^[24]、溶胶-凝胶法^[25] 等, 因制备方法不同导致复合材料的结构和形貌各异。研究还表明, TiO₂/WO₃ 复合光催化剂的活性与其形貌和微观结构有密切联系^[24,26-28]。例如, 纳米线^[26]、纳米棒^[27]、纳米管^[28] 和空心球^[24] 等形貌的 TiO₂/WO₃ 复合材料因具有独特的内部结构而具有优越的光电性能。其中, TiO₂/WO₃ 空心球因具有密度低、比表面积大及光量子捕获效率高等^[8] 优点而引起了普遍关注。Sajjad 等^[23] 用水热法合成了 WO₃/TiO₂ 纳米结构微球, 发现 WO₃ 能够扩宽 TiO₂ 的光吸收范围, 并且复合微球在可见光照射下降解甲基橙的能力优于 P25, 但微球形状不规则, 大小不均匀, 材料的性能提升不是很显著。Kezhen 等^[24] 用碳球模板法制备出 WO₃/TiO₂ 复合空心球, 并发现复合光催化剂的光吸收范围可以扩展到可见光区, 其可见光催化活性也高于 P25, 但是去除模板时球体破碎严重, 从而影响其性能。Ramos-Delgado 等^[25] 用溶胶-凝胶法制备了 WO₃/TiO₂ 复合微球, 虽然 TiO₂ 的光催化性能得到了提高, 但是球体形貌不佳, 团聚严重, 比表面积较小, 制约了其性能的提升。

本工作采用喷雾干燥和高温煅烧两步法制备了具有介孔结构的 WO₃/TiO₂ 空心微球, 测试了其光

催化性能, 并从复合材料的形貌和微结构入手探讨了性能与微结构的关联性。这将为 WO₃/TiO₂ 复合材料走向应用提供一条新的技术途径。

1 实验方法

1.1 介孔 TiO₂/WO₃ 空心球的制备

将 5 g 硫酸氧钛粉末(阿拉丁试剂公司)和 2.8 g 偏钨酸铵(湖南株洲硬质合金厂)溶解到去离子水中, 加入适量柠檬酸(国药集团化学试剂有限公司), 充分搅拌后在室温下静置 12 h 以上, 直到溶液呈无色透明, 然后用 3% 的稀氨水调节溶液的 pH 到 7。在进口温度为 200℃, 物料流量为 800 mL/h, 空气压力为 0.35 MPa 的条件下进行喷雾干燥, 即可得 TiO₂/WO₃ 前驱体粉末。将前驱体粉末置于坩埚中, 放于恒温箱式电阻炉内在不同高温下煅烧一段时间, 即制得介孔 TiO₂/WO₃ 空心球复合材料。采用上述方法, 加入不同量的偏钨酸铵, 可以制备得到 WO₃ 的摩尔比例分别为 1%、3%、5%、7%、10% 的 TiO₂/WO₃ 复合材料。

1.2 样品表征

采用荷兰 PANalytical 公司的 X'PertPRO 型 X 射线衍射仪测试样品的晶体结构, X 射线源为 Cu K α 射线($\lambda=0.154056$ nm), 管电流 40 mA, 管电压 40 kV, 步长 0.04°; 使用 Hitachi S-4700 II 型场发射扫描电镜观察样品形貌; 运用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 型全自动物理化学吸附仪测试样品的比表面积及孔径分布, 测试温度为 77 K, 吸附介质为 N₂; 在 UV2550 型紫外可见分光光度计(日本岛津 SHIMADZU 公司)中测试固体粉末样品的漫反射光谱, 以 BaSO₄ 白色粉末作为基底。

1.3 可见光催化活性评价

以亚甲基蓝为模拟污染物, 用卤钨灯(日本岛津, 波长 380~820 nm)作为可见光光源, 考察 TiO₂/WO₃ 复合材料的可见光光催化活性, 具体步骤如下: 取 0.1 g 催化剂样品, 加入到装有 100 mL 浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝水溶液中, 得到悬浊液, 将悬浊液置于暗箱中磁力搅拌 30 min, 使体系达到吸附平衡, 然后将悬浊液放到距离光源 15 cm 处光照, 磁力搅拌, 反应时间为 60 min。每隔 10 min 用滴管取上层溶液 5 mL, 经离心分离(9000 r/min)10 min 后, 取上层清液用 UV-1800 紫外分光光度计(日本岛津 SHIMADZU 公司)在波长为 664 nm 处测定亚甲

基蓝的吸光度。在适当的浓度范围内, 亚甲基蓝溶液的吸光度与浓度成正比, 以吸光度代替浓度计算光催化效率, 即利用公式 $\eta=C/C_0=A/A_0$, 式中 C 、 C_0 、 A 和 A_0 分别表示为降解后浓度、初始浓度、降解后的吸光度和初始吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同温度煅烧得到的介孔 TiO₂/WO₃ 空心球状复合材料的 XRD 图谱(样品中 WO₃ 含量为 3mol%), 其中, 主要衍射角 $2\theta=23.2^\circ$ 、 23.7° 、 24.4° 处特征衍射峰分别归属于 WO₃ (PDF 01-072-1465) 的(002)、(020) 和(200) 晶面; 主要衍射角 $2\theta=25.4^\circ$ 、 48.3° 处特征衍射峰分别归属于锐钛矿型 TiO₂ (PDF 01-089-4921) 的(101)和(211)晶面; 主要衍射角 $2\theta=$

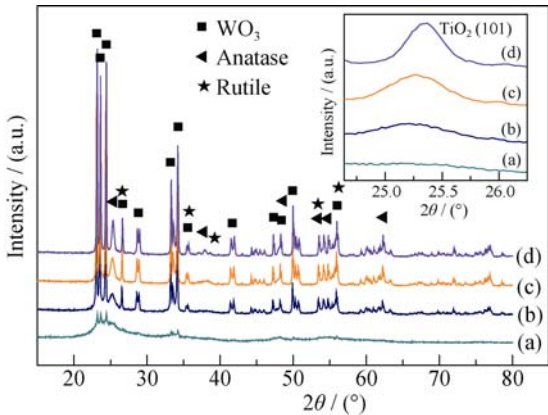


图 1 不同煅烧温度下样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of samples calcined at different temperatures
(a) 435℃; (b) 500℃; (c) 600℃; (d) 700℃

27.1° 、 53.6° 处特征衍射峰分别归属于金红石型 TiO₂ (PDF 01-076-0324) 的(110)和(211)晶面。上述结果表明, 样品由锐钛矿 TiO₂、金红石 TiO₂ 和 WO₃ 组成。

从图 1 中还可看出, 435℃ 煅烧样品结晶性较差, 500℃、600℃ 和 700℃ 煅烧样品的结晶程度逐渐增强; 随着煅烧温度的升高, 锐钛矿相 TiO₂ 峰的衍射强度逐渐增高。对比样品的物相组成与制备温度, 可以看出, 在 TiO₂/WO₃ 复合材料中, TiO₂ 由锐钛矿相向金红石相转化的温度约 600℃。纯 TiO₂ 由锐钛矿向金红石转化的温度一般高于 800℃^[29-30]。由此说明, WO₃ 的存在可以促进 TiO₂ 的相转变。

从图 1 的插图可以看出, 样品中锐钛矿(101)晶面($2\theta=25.4^\circ$)的衍射半峰宽逐渐变窄, 说明锐钛矿 TiO₂ 晶粒逐渐长大, 通过谢乐公式 $D=K\lambda/(\beta\cos\theta)$ (K 为常数, 取 0.89; λ 为 X 射线波长(0.15405 nm), β 为衍射峰半高宽, θ 为衍射角)计算其粒径尺寸, 得到的煅烧温度与样品晶粒大小的关系如表 1 所示, 这与 SEM 观察结果基本一致。

2.2 SEM 分析

图 2 是前驱体在 435、500、600 和 700℃ 温度下煅烧得到的 TiO₂/WO₃ 样品的 SEM 照片(样品中 WO₃ 含量为 3 mol%), 其中, 图 2(e)、2(f)、2(g)、2(h) 分别是图 2(a)、2(b)、2(c)、2(d) 的局部放大照片。

表 1 煅烧温度与锐钛矿晶粒大小的关系 Table 1 Relationship between calcination temperature and grain size of anatase	
Temperature/℃	Size/nm
500	9.8
600	21.5
700	48.3

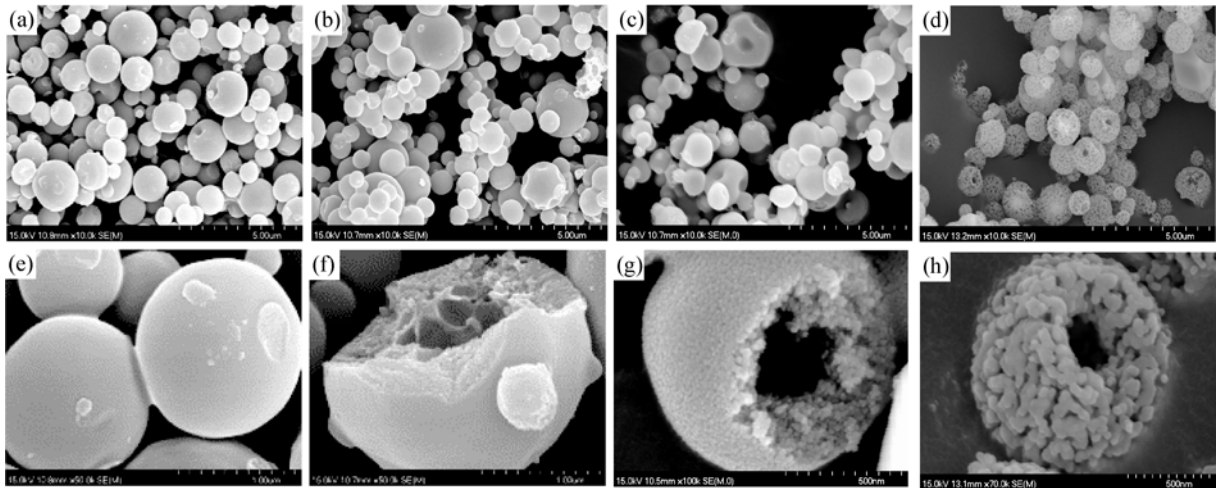


图 2 不同煅烧温度下样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of samples calcined at different temperatures
(a, e) 435℃; (b, f) 500℃; (c, g) 600℃; (d, h) 700℃

从图 2(a)中可看出, 435℃煅烧样品的球体分散性较好, 直径在 1 μm 左右, 表面较光滑, 晶粒结晶程度较差; 从图 2(f)中可看出, 500℃煅烧样品颗粒为空心的结构; 从图 2(c)中可看出, 600℃煅烧样品的球体之间出现黏连, 分散性不佳, 个别球体出现不规则凹陷; 从图 2(g)中可看出, 样品呈介孔空球状结构, 球壁由纳米颗粒和孔隙构成; 从图 2(d)中可看出, 700℃煅烧样品仍为球状, 形貌变化不大, 但结构出现了明显变化, 呈“蜂窝状”, 构成球壁的颗粒尺寸也有所增大, 约为 50 nm, 孔径大小约为 45 nm。

对比不同温度煅烧得到的样品的形貌可看出, 随着煅烧温度升高, 样品颗粒的形貌和结构发生明显变化, 说明样品的形貌和结构与煅烧温度紧密相关。另外, 随着煅烧温度的升高, 构成球壁的晶粒逐渐变大, 这与表 1 的数据相符合。

2.3 BET 分析

图 3 为 500℃煅烧得到的 TiO_2/WO_3 复合材料(样品中 WO_3 含量为 3mol%)的氮气吸附-脱附等温曲线, 其中插图样品的孔径分布图。根据 IUPAC (国际纯粹与应用化学联合会)分类, 该复合材料的吸附等温线为 IV 型吸附等温线, 具有介孔型固体材料的吸附特征。从图 3 中可以看出, 500℃煅烧得到的 TiO_2/WO_3 复合材料的脱附等温线在 P/P_0 为 0.5~0.9 的高压区出现了明显的 H2 型滞后环。上述特征表明, TiO_2/WO_3 复合材料中的空隙是由纳米粒子堆积形成的间隙孔。从图 3 的插图可看出, 孔径主要介于 2.5~10 nm 之间。通过 BET 方法求得 500℃煅烧得到的 TiO_2/WO_3 复合材料的比表面积为 99.2 m^2/g , 平均孔径为 8.2 nm。

2.4 TEM 分析

图 4 为 500℃煅烧得到的 TiO_2/WO_3 复合材料的 TEM 照片(样品中 WO_3 含量为 3mol%)。从图 4(a)

可以看出, 样品呈多孔结构球状, 表面比较粗糙, 直径在 700 nm 左右, 这与 SEM 分析结果一致。图 4(b)是图 4(a)的局部放大图, 从图中可以看到孔隙结构更加明显。图 4(c)和 4(d)是样品的高分辨 TEM 照片, 从中可看到规则的晶格条纹, 这说明样品的结晶程度较高。经测量, 晶格条纹对应的晶面间距分别为 0.365、0.378 和 0.386 nm, 可分别归属于 WO_3 的(200)、(020)和(002)晶面(PDF 01-072-1465); 晶面间距为 0.351 nm 的可归属于 TiO_2 (101) 晶面(PDF: 01-073-1764)。上述结果与 XRD 分析结果相吻合。

2.5 紫外可见漫反射光谱

图 5 为不同温度煅烧得到的粉末样品的紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)光谱图(样品中 WO_3 含量为 3mol%)。从图 5 中可看出, 在紫外光区, TiO_2/WO_3 复合材料和 P25 均有较强的吸收, 且 TiO_2/WO_3 复合材料均比 P25 的吸光性能强。在可见光区域, TiO_2/WO_3 复合材料也具有较好的吸收, 其吸收阈值较 P25 曲线均出现了明显的红移。在图 5 中沿着漫反射光谱曲线的拐点做切线, 其与 X 轴的交点分别为 394 nm (P25)、431 nm (700℃)、438 nm (600℃)、483 nm (500℃), 这些数值对应相应样品的吸收阈值, 记为 $\lambda_{\text{onset}}^{[31]}$ 。根据公式: $E_g(\text{eV}) = 1240/\lambda_{\text{onset}}$, 式中 E_g 为禁带宽度, 计算得出 P25、700、600 和 500℃煅烧样品的禁带宽度分别为 3.15、2.88、2.83、2.57 eV。从图 5 还可以看到, 煅烧温度越低, 样品的红移现象越明显。这可能是由于当煅烧温度低时, 复合材料的结晶程度不高(如 XRD 图和 SEM 照片所示), 样品表面存在非晶态氢氧化钛和一定量的羟基, 这些基团具有较好的光量子捕获能力^[23], 从而使其吸收能力增强。当煅烧温度超过 600℃时, 复合材料的可见光吸收能力逐渐减弱, 这是由于随着煅烧温度的升高, 样品结晶程度增强, 上述基团消失, 从而使样品对可见光的吸收能力下降。

2.6 可见光光催化活性

图 6 为不同温度煅烧得到的 TiO_2/WO_3 样品的可见光光催化活性测试结果。从图 6 中可看出, 空白试验在光照 60 min 后, 亚甲基蓝的含量仅降低 3.6%, 且随着时间的增加, 其含量没有明显变化, 这说明亚甲基蓝仅在光照条件下难以降解。从图 6 中还可看出, 在可见光照射下, 不同温度煅烧得到的 TiO_2/WO_3 复合材料的光催化活性均高于 P25。435、500、600 和 700℃温度煅烧得到的样品, 光照 60 min 后, 对亚甲基蓝的降解率分别高达 84.9%、99.1%、87.8%和 77.5%, 而在相同条件下 P25 对亚甲基蓝的降解率仅为 29.5%。产生这种

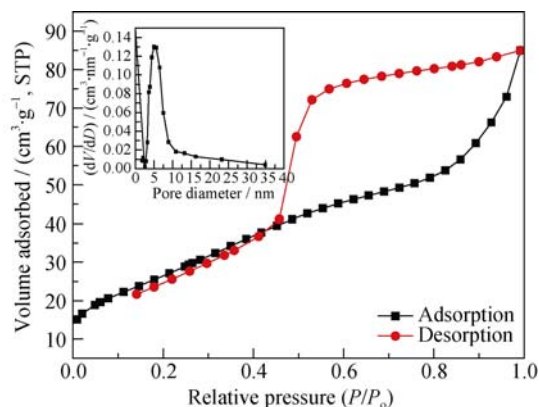
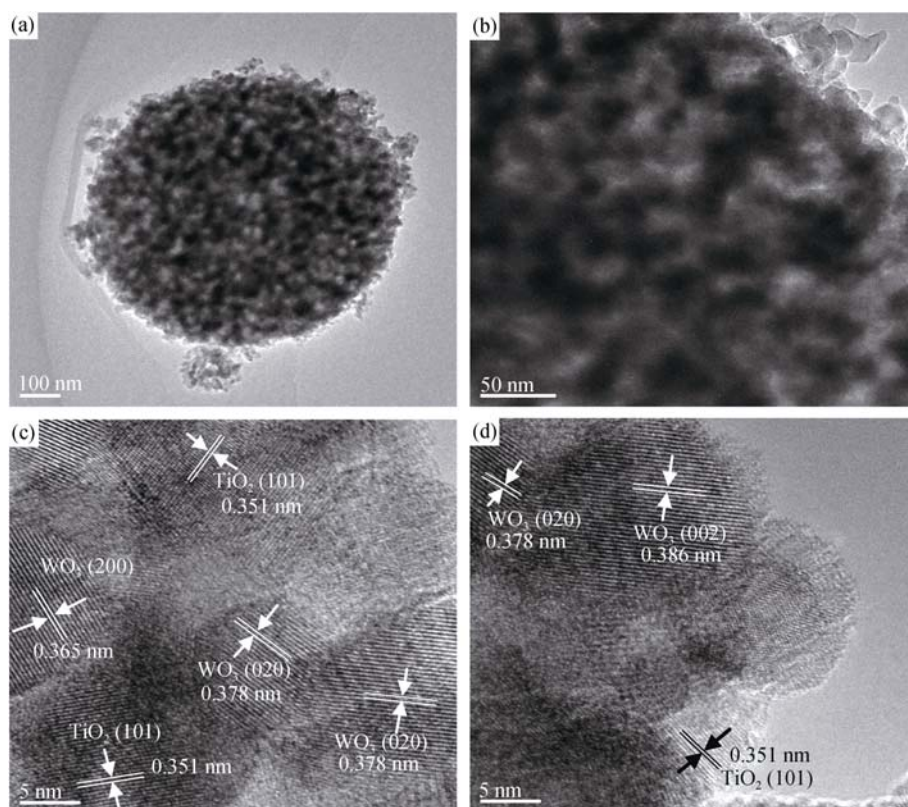
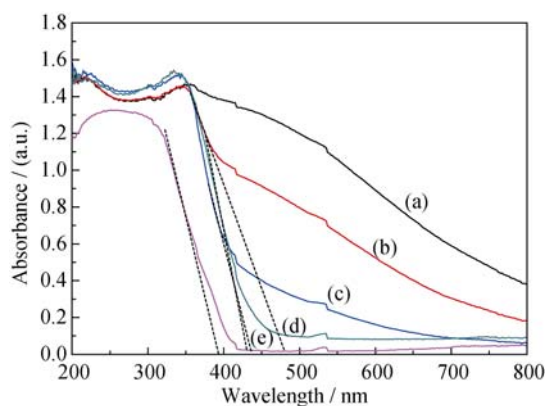
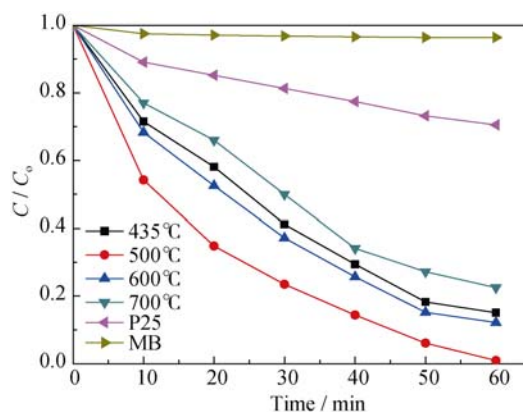


图 3 TiO_2/WO_3 样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径微分分布曲线

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore distribution curves of the TiO_2/WO_3 composites

图4 500℃煅烧得到的 TiO_2/WO_3 复合材料的 TEM 照片Fig. 4 TEM images of TiO_2/WO_3 composite calcined at 500°C with 3mol% WO_3
(a, b) TEM images of TiO_2/WO_3 composites; (c, d) HRTEM images of TiO_2/WO_3 composites图5 不同温度煅烧得到的 TiO_2/WO_3 复合材料的 UV-Vis 吸收光谱Fig. 5 UV-Vis DRS absorption spectra of TiO_2/WO_3 composites calcined at different temperatures
(a) 435°C; (b) 500°C; (c) 600°C; (d) 700°C; (e) P25

结果可能归因于二氧化钛的光催化活性与晶型和晶粒尺寸等因素有关, 结晶程度高且晶粒尺寸小的 TiO_2 具有较好的光催化活性^[30]。当煅烧温度为 435℃ 时, 样品的结晶程度较低, 所以其可见光催化性能较差。随着煅烧温度升高, 样品的结晶趋于完善, 光催化活性增强; 当煅烧温度继续升高时, 样品的晶粒尺寸变大, 比表面积减小, 光催化活性

图6 不同温度煅烧得到的 TiO_2/WO_3 样品的可见光光催化性能
Fig. 6 Photocatalytic activities of TiO_2/WO_3 composites calcined at different temperatures

降低。当煅烧温度为 500℃ 时, TiO_2/WO_3 复合材料晶粒的结晶程度较高, 晶粒还未明显长大, 光催化活性最好。

图 7 为不同 WO_3 含量的 TiO_2/WO_3 样品的可见光光催化性能。从图 7 可以看出, 不同催化剂活性顺序为 3mol% > 5mol% > 1mol% > 7mol% > 10mol% > P25。当复合材料中 WO_3 含量为 3mol% 时, 样品的可见光光催化活性最高; 当复合材料中 WO_3 的含量继续增加时, 样品的光催化活性反而下降, 说明适量的 WO_3

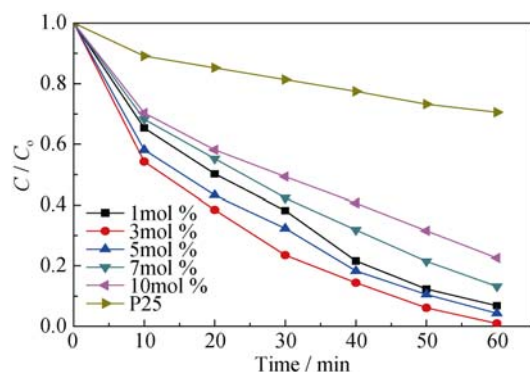


图 7 不同 WO_3 摩尔百分比的 TiO_2/WO_3 样品的可见光光催化性能

Fig. 7 Photocatalytic activities of TiO_2/WO_3 composites with different WO_3 percentages

与 TiO_2 复合可以提高 TiO_2 的光催化活性。这是因为, 当 WO_3 的负载量超过一定浓度时, 过量的 WO_3 粒子反而会成为电子与空穴的复合中心, 使得光生电子-空穴的分离效率降低, 影响样品的光催化活性。

图 8 为 TiO_2/WO_3 复合材料光生电子与空穴有效分离的机理图。因为 TiO_2 的禁带宽度为 3.0~3.4 eV, WO_3 的禁带宽度为 2.8 eV, 所以当 WO_3 与 TiO_2 复合时, 可以形成交叉能级^[30]。当 TiO_2/WO_3 复合材料受光照激发产生光生电子-空穴对后, 由于 TiO_2 和 WO_3 的能带结构具有良好的匹配性, TiO_2 导带上的光生电子很容易迁移到 WO_3 的导带上, WO_3 价带上的光生空穴则相应地迁移到 TiO_2 价带上, 促进了光生电子与空穴的分离, 从而提高了复合材料的光催化活性。

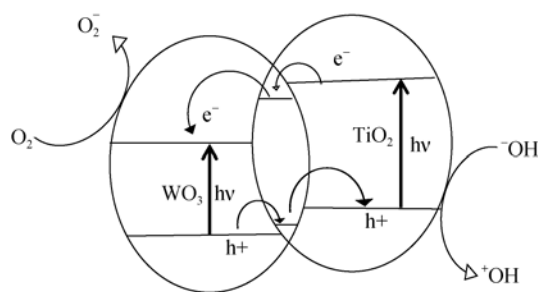


图 8 TiO_2/WO_3 复合材料光生电子与空穴有效分离机理示意图

Fig. 8 Separated mechanism of photogenerated electrons-holes in TiO_2/WO_3 composites

3 结论

1) 喷雾干燥-高温煅烧两步法可成功制备介孔 TiO_2/WO_3 复合材料。复合材料由锐钛矿相和金红石相 TiO_2 以及 WO_3 组成, 其结构为介孔空心球状结构, 球壁由纳米颗粒和空隙构成, 且随着煅烧温度

的升高, 构成球壁的颗粒和孔隙孔径逐渐变大。

2) 介孔 TiO_2/WO_3 空心球复合材料在紫外光区有较强的吸收, 在可见光区, 吸收带发生明显红移, 其最大吸收波长可达 483 nm(青光波段), 即复合材料的光响应范围已拓展至可见光区。

3) 当前驱体中 WO_3 含量为 3mol% 时, 500℃煅烧得到的复合材料具有最好的光催化活性, 其对亚甲基蓝的降解率可达到 99.1%, 是 P25 降解率的 3 倍多。

参考文献:

- [1] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W Y, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 1995, **95**(1): 69–96.
- [2] DAGHRIR R, DROGUI P, ROBERT D. Modified TiO_2 for environmental photocatalytic applications: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**(10): 3581–3599.
- [3] ASILTURK M, SAYILKAN F, ARPAC E. Effect of Fe^{3+} ion doping to TiO_2 on the photocatalytic degradation of malachite green dye under UV and vis-irradiation. *J. Photoch. Photobio. A*, 2009, **203**(1): 64–71.
- [4] TONG H, OUYANG S X, BI Y P, *et al.* Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges. *Adv. Mater.*, 2012, **24**(2): 229–251.
- [5] MENG F K, HONG Z L, ARNDT J, *et al.* Visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanosheets originating from band gap narrowing. *Nano Res.*, 2012, **5**(3): 213–221.
- [6] RIBONI F, BETTINI L G, BAHNEMANN D W, *et al.* WO_3 - TiO_2 vs. TiO_2 photocatalysts: effect of the W precursor and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides. *Catal. Today*, 2013, **209**: 28–34.
- [7] PUDDU V, MOKAYA R, PUMA G L. Novel one step hydrothermal synthesis of TiO_2/WO_3 nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Chemical Communications*, 2007, **45**: 4749–4751.
- [8] QU X F, LIU L Y, LI X Q, *et al.* Preparation of TiO_2 : Er^{3+} hollow spheres and its photocatalytic properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, **30**(2): 183–188.
- [9] TIAN J T, CHEN L J, YIN Y S, *et al.* Photocatalyst of TiO_2/ZnO nano composite film: preparation, characterization, and photodegradation activity of methyl orange. *Surf. Coat. Technol.*, 2009, **204**(1/2): 205–214.
- [10] CHUNG K S, JIANG Z D, GILL B S, *et al.* Oxidative decomposition of o-dichlorobenzene over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst washcoated onto wire-mesh honeycombs. *Appl. Catal. A*, 2002, **237** (1/2): 81–89.
- [11] KITTYANAN A, SAKULKHAEMARUETHAI S, SUZUKI Y, *et al.* Structural and photovoltaic properties of binary TiO_2 - ZrO_2 oxides system prepared by Sol-Gel method. *Compos. Sci. Technol.*, 2006,

- 66(10)**: 1259–1265.
- [12] KAMBUR A, POZAN G S, BOZ I. Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO_2 - ZrO_2 binary oxide nanoparticles. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2012, **115**: 149–158.
- [13] TRISTAO J C, MAGALHAES F, CORIO P, *et al.* Electronic characterization and photocatalytic properties of CdS/TiO_2 semiconductor composite. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2006, **181(2/3)**: 152–157.
- [14] LI X, CHEN X, NIU H, *et al.* The synthesis of CdS/TiO_2 hetero-nanofibers with enhanced visible photocatalytic activity. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2015, **452**: 89–97.
- [15] LI F B, GU G B, LI X J, *et al.* The preparation and photocatalytic performance of TiO_2/WO_3 nanomaterials. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2000, **16(11)**: 997–1002.
- [16] ILIEV V, TOMAVA D, RAKOVSKY S, *et al.* Enhancement of photocatalytic oxidation of oxalic acid by gold modified WO_3/TiO_2 photocatalysts under UV and visible light irradiation. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2010, **327(1/2)**: 51–57.
- [17] CAI J B, WU X Q, LI S X, *et al.* Synthesis of $\text{TiO}_2@\text{WO}_3/\text{Au}$ nanocomposite hollow spheres with controllable size and high visible-light-driven photocatalytic activity. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016, **4(3)**: 1581–1590.
- [18] KELLER V, BERNHARDT P, GARIN F. Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO_2 , Pt/TiO_2 and WO_3/TiO_2 catalysts. *Journal of Catalysis*, 2003, **215(1)**: 129–138.
- [19] LIU J X, DONG X L, LIU X W, *et al.* Solvothermal synthesis and characterization of tungsten oxides with controllable morphology and crystal phase. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509(5)**: 1482–1488.
- [20] LIU Y, XIE C S, LI J, *et al.* New insights into the relationship between photocatalytic activity and photocurrent of TiO_2/WO_3 nanocomposite. *Appl. Catal. A*, 2012, **433**: 81–87.
- [21] KOBAYASHI M, MIYOSHI K. WO_3 - TiO_2 monolithic catalysts for high temperature SCR of NO by NH_3 : Influence of preparation method on structural and physico-chemical properties, activity and durability. *Appl. Catal. B*, 2007, **72(3/4)**: 253–261.
- [22] ULGEN A, HOELDERICH W F. Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO_3/TiO_2 catalysts. *Appl. Catal. A*, 2011, **400(1/2)**: 34–38.
- [23] LIU S S, HUANG J F, CAO L Y, *et al.* One-pot synthesis of TiO_2 - WO_3 composite nanocrystallites with improved photocatalytic properties under natural sunlight irradiation. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 2014, **25**: 106–111.
- [24] LV K Z, LI J, QING X X, *et al.* Synthesis and photo-degradation application of WO_3/TiO_2 hollow spheres. *J. Hazard. Mater.*, 2011, **189(1/2)**: 329–335.
- [25] RAMOS-DELGADO N A, HINOJOSA-REYES L, GUZMAN-MAR I L, *et al.* Synthesis by Sol-Gel of WO_3/TiO_2 for solar photocatalytic degradation of malathion pesticide. *Catal. Today*, 2013, **209**: 35–40.
- [26] VUONG N M, KIM D, KIM H. Electrochromic properties of porous WO_3 - TiO_2 core-shell nanowires. *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1(21)**: 3399–3407.
- [27] SMITH W, WOLCOTT A, FITZMORRIS R C, *et al.* Quasi-core-shell TiO_2/WO_3 and WO_3/TiO_2 nanorod arrays fabricated by glancing angle deposition for solar water splitting. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21(29)**: 10792–10800.
- [28] NAH Y C, SHRESTHA N K, KIM D, *et al.* Electrochemical growth of self-organized TiO_2 - WO_3 composite nanotube layers: effects of applied voltage and time. *J. Appl. Electrochem.*, 2013, **43(1)**: 9–13.
- [29] KE D N, LIU H J, PENG T Y, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of WO_3/TiO_2 nanocomposite particles. *Materials Letters* 2008, **62(3)**: 447–450.
- [30] AKURATI K K, VITAL A, DELLEMANN J P, *et al.* Flame-made WO_3/TiO_2 nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2008, **79(1/2)**: 53–62.
- [31] JOSELEVICH E, WILLNER I. Photosensitization of quantum-size TiO_2 particles in water-in-oil microemulsions. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98(31)**: 7628–7635.