

纳米棒状 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 异质结复合材料的 可见光催化性能

黄凤萍¹ 刘博学¹ 郭宇煜¹ 辛 萌¹ 崔梦丽¹ 周鑫敏¹ 丁 力²

(1.陕西科技大学化学与化工学院,西安 710021;2.咸阳陶瓷研究设计院,咸阳 712000)

摘 要 采用水热法制备了一维棒状 TiO_2 纳米材料,再通过原位生长法合成了棒状纳米 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料,制备了不同摩尔量的纳米棒状 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 异质结复合材料。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X 射线光电子能谱仪(XPS)、漫反射紫外-可见近红外光谱仪(UV-Vis-DRS)和电化学阻抗谱(EIS)对纳米棒状 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 异质结复合材料的晶体结构、形貌、光吸收特性和电子复合情况等进行了表征,并在可见光照射下研究了甲基橙和苯酚的光降解率。结果表明:制备的纳米棒状 TiO_2 具有更大的比表面积,为纳米 Ag_3PO_4 的负载提供更多的活性位点,提高了光利用效率; $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料有异质结的形成,其内建电场可有效提高电子-空穴对的分离效率,进而提高材料的光催化性能和稳定性。

关键词 TiO_2 , Ag_3PO_4 , 光催化, 异质结, 原位生长法

Nanorod-like $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ heterojunction semiconductor composite with efficient photodegradation property under visible-light

Huang Fengping¹ Liu Boxue¹ Guo Yuyu¹ Xin Meng¹ Cui Mengli¹ Zhou Xinmin¹ Ding Li²

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021; 2.Xianyang Research & Design Institute of Ceramics, Xianyang 712000)

Abstract Nanorods $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ heterojunction nanoparticles were synthesized through a in situ growth method after one-dimensional nanorod TiO_2 nanomaterials prepared by hydrothermal method. The crystal structure, morphology, light absorption and electron recombination of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ were characterized by XRD, SEM, TEM, XPS, UV-Vis-DRS and EIS. The photodegradation of Methyl orange (MO) and phenol were investigated under visible light irradiation. Nanorod-like $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ heterojunction composites with different molar amounts were prepared. The experimental results shown that the prepared nano-rod TiO_2 had a larger specific surface area, provided more active sites for the loading of nano- Ag_3PO_4 , and improved the light utilization efficiency. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ had the formation of heterojunctions. The built-in electric field effectively improved the separation efficiency of electron-hole pairs.

Key words TiO_2 , Ag_3PO_4 , photocatalysis, heterojunction, in situ growth method

TiO_2 半导体光催化剂在解决全球能源和环境问题上有很大的潜力^[1]。但是 TiO_2 的带隙($E_g = 3.2\text{eV}$)比较宽,仅可以被波长小于 387.5nm 的紫外光激发,导致 TiO_2 对太阳光的利用率过低,不利于应用生产。同时,光催化剂 TiO_2 在可见光下有较低的量子效率和较高的光生电子-空穴对复合率^[2]。且特殊形貌的 TiO_2 比表面积大,能更好的与染料接触,并且能提供更多的活性位点。为更好地解决光催化性能,具有特殊形貌的 TiO_2 受到了关注,比如制备了管状^[3]、片状^[4]、孔状^[5]、花状^[6]和

层状结构^[7]的 TiO_2 以提高其光催化性能,并且采用 TiO_2 负载窄带隙半导体以提高光催化效果。但仍然存在问题,限制了其在可见光下的应用^[8-10]。

Ag_3PO_4 具有优异的光催化性能^[11-13],为体心立方结构,其间接带隙宽度为 2.36eV,可吸收波长小于 520nm 的可见光。根据文献报道,其量子产率可以达到 90% 以上^[12-13]。人们已在新型可见光响应光催化材料的设计和合成方面取得了突破,将其与其他半导体进行复合提高光催化性能。如: $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[14]、 $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ^[15]、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/$

基金项目:“十三五”国家重点研发计划(2016YFC0700904)

作者简介:黄凤萍(1967-),女,博士,副教授,从事无机非金属功能材料研究。

Ag_3PO_4 [16] 等。但是通常所制备的纳米 Ag_3PO_4 粒径相对比较大、比表面积小,阻碍电子和空穴的有效分离,从而影响了稳定性和光催化效果。并且纳米 Ag_3PO_4 由于其光腐蚀现象、不能溶解等缺陷而在应用中受到限制。

所以,合成比表面积高、稳定性好和活性高的催化剂是非常有必要的。本研究先通过水热法制备了棒状 TiO_2 ,再通过原位生长法制备了不同摩尔量的纳米棒状 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 异质结复合材料。数据表明:棒状 TiO_2 具有更大的比表面积,可以为 Ag_3PO_4 提供更多的担载位点 [8]; 并且二者形成了有效的异质结结构,提高了电子-空穴对的分离效率,抑制 Ag_3PO_4 被还原为单质 Ag,提高了 Ag_3PO_4 的稳定性和光催化性能。

1 实验部分

1.1 主要材料与仪器

氢氧化钠、磷酸氢二钠、硝酸银、甲基橙,天津市科密欧化学试剂有限公司;异丙醇、三乙醇胺,天津天力化学试剂有限公司;苯酚,天津市福晨化学试剂厂;商业 TiO_2 (P25),德固赛有限公司;实验用水去离子水。

X 射线衍射仪 (XRD, D/MAX-2500 型, Rigaku Co., $\lambda = 0.15406\text{nm}$), 日本岛津公司;漫反射紫外-可见近红外光谱仪 (UV-Vis-DRS, Lambda950 型), 美国 Beckman 公司;扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800 型), 日本日立公司;透射电子显微镜 (TEM, FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 型), 美国 FEI 公司;X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250 Xi 型), 美国 Thermo 公司;紫外-可见分光光度计 (UV-Vis, 2802PC 型), 美国安捷伦公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 纳米棒状 TiO_2 的制备

将 0.25g P25 溶解在 30mL 10.0mol/L NaOH 的水溶液中。将悬浮液置于反应釜中,在 160°C 下水热反应 16h,其后室温下自然冷却,冷却到室温后,用乙醇和水洗涤数次,然后在 80°C 下干燥 10h。将沉淀物加入到 HCl 水溶液 (0.1mol/L) 中浸泡 6h 后拿出,用乙醇和水洗涤至中性,在 80°C 下干燥 6h。最后放入马弗炉中于 450°C 煅烧 4h。

1.2.2 制备纳米棒状 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 异质结复合材料

在黑暗条件下,将上述制备的 160mg TiO_2 分散在 25mL 去离子水中。随后,加入 255mg Ag-

NO_3 搅拌 30min。再加入 179mg $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 持续搅拌 3h。将得到的产物洗涤数次后干燥,得到摩尔比为 0.5:2 的纳米棒状 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 。为了比较,用相同方法制备纯 Ag_3PO_4 和不同摩尔比的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ (0.6:2、0.7:2) 复合材料。3 种不同摩尔比的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料分别记做 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ -0.5、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ -0.6 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ -0.7。

1.3 光催化活性测定

精确称取 0.5g 粉体加入到 50mL 甲基橙水溶液中,避光超声分散 30min。再用 300W 金属卤化钨灯作为可见光源,用滤光器截止紫外光 ($<400\text{nm}$),隔一定时间进行取样,取上清液测吸光度。在相同条件下,380nm 的条件下以苯酚为降解物考察其降解率。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构分析

图 1 为 Ag_3PO_4 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ -0.5、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ -0.6 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ -0.7 的 SEM 图。由图可见,改性后的 TiO_2 直径大约在 100~150nm 之间;纯 Ag_3PO_4 的尺寸大约为 400nm。在 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ -0.5、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ -0.6 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ -0.7 的 SEM 图中可以看到,平滑的纳米棒状 TiO_2 表面由于 Ag_3PO_4 的沉积变得粗糙,附着在其表面

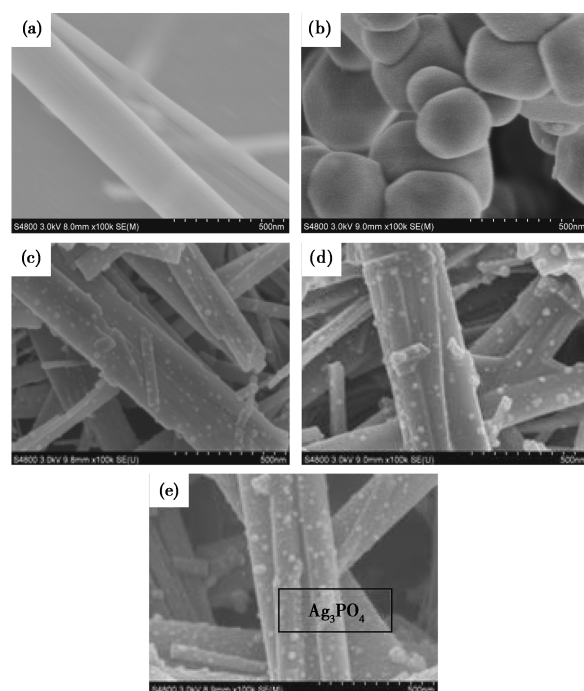


图 1 TiO_2 (a)、 Ag_3PO_4 (b)、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ -0.5 (c)、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ -0.6 (d) 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ -0.7 (e) 的 SEM 图

的小颗粒为团聚的 Ag_3PO_4 。当 $\text{Ag}_3\text{PO}_4:\text{TiO}_2$ 的摩尔比增加时,团聚的 Ag_3PO_4 在增加, TiO_2 表面的负载量也在增加,导致 TiO_2 裸露的表面积减小。在 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.7$ 中可以看到部分 Ag_3PO_4 颗粒发生了一定程度的团聚。

图 2 为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.6$ 的 TEM 图。由图可见,纳米 Ag_3PO_4 生长到了 TiO_2 纳米棒的表面,这是 Ag_3PO_4 与 TiO_2 间实现光生载流子迁移的必要基础,抑制 Ag^+ 被还原为 Ag^0 ,提高了光催化效果与稳定性^[17]。

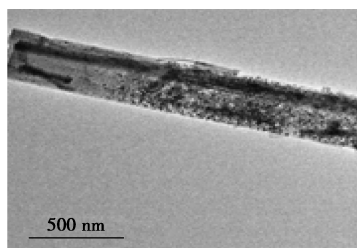


图 2 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.6$ 的 TEM 图

Ag_3PO_4 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.5$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.6$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.7$ 和 TiO_2 的 XRD 谱图见图 3。

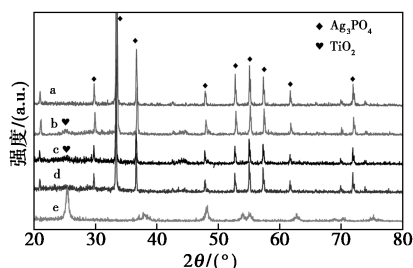


图 3 Ag_3PO_4 (a)、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.5$ (b)、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.6$ (c)、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.7$ (d) 和 TiO_2 (e) 的 XRD 谱图

由图可知, TiO_2 在 $2\theta=26^\circ$ 处有明显的峰,是 TiO_2 的特征峰^[18]。 Ag_3PO_4 在 $2\theta=20.9^\circ$ 、 29.7° 、 33.3° 、 36.6° 、 55.0° 和 57.3° 都有峰出现,并且可以对应到 Ag_3PO_4 体心立方结构的 (110)、(200)、(210)、(211)、(320) 和 (321) 晶面,这与标准卡片一致^[19]。由图还可见,所制备的样品只有锐钛矿相 TiO_2 和立方结构 Ag_3PO_4 ,没有其他杂质峰出现,并且衍射峰较强,结晶度高。然而, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.7$ 在 $2\theta=25.4^\circ$ 处未观察到 TiO_2 的衍射峰,可能是因为纳米 Ag_3PO_4 颗粒已经完全覆盖在 TiO_2 上。

2.2 光催化性能分析

P25、 TiO_2 、 Ag_3PO_4 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.5$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.6$ 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.7$ 在可见光下对甲基橙和苯酚的光催化降解曲线见图 4。由图

4(a)可见,改性后的 TiO_2 吸附性能和光催化效果都要高于 P25。 TiO_2 光催化活性在 17%, Ag_3PO_4 在 50%。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料的光催化活性随着 Ag_3PO_4 含量的增加呈现出先增加后减少的趋势, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.6$ 达到最高,为 95%,表明 Ag_3PO_4 含量对光催化过程有很大影响^[20]。当较低量的 Ag_3PO_4 附着在 TiO_2 表面时,有利于电荷的转移和分离^[21]。同时, Ag_3PO_4 的适当附着和丰富的活性位点在电荷分离中起关键作用,能使光催化性能提高。由图 4(b)可见,纯 TiO_2 和 Ag_3PO_4 的降解率分别只有 22% 和 35%,而 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料的降解率达到了 80% 左右。因此,改性后的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料对苯酚的降解率有很大提高。

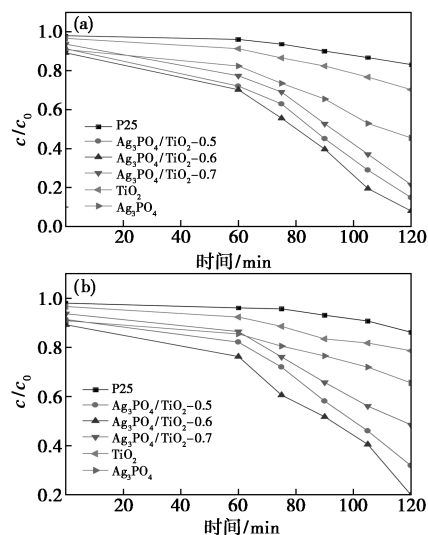


图 4 P25、 TiO_2 、 Ag_3PO_4 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.5$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.6$ 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.7$ 在可见光下对甲基橙(a)和苯酚(b)的光催化降解曲线图

为了分析样品的稳定性和重复性,对 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.6$ 进行了光催化循环降解实验,结果见图 5。由图可知,1 次循环后, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.6$ 对甲基橙的降解率为 94%,而 5 次循环后,降解率仍保持在 82% 左右。这表明 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.6$ 具有较好的稳定性和循环性,而降解率的下降可能是吸附所致,因为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 表面吉布斯能比较高,会吸

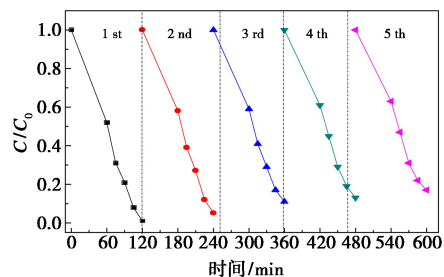


图 5 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.6$ 的光催化循环降解图

附废水中表面吉布斯能低的分子在其表面,以降低总表面吉布斯能,达到稳定。

图 6 为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.6$ 的 XPS 谱图。由图 6(a)可见, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 是由 Ti、O、Ag、Ti 和痕量的 C 这 4 种元素组成,其中 C 元素可能是样品被污染所致。由图 6(b)可见, P 归属于 PO_4^{3-} 中 P^{5+} 元素的特征峰, P_{2p} 以一种价态存在,电子结合能为 132.4eV (P_{2p})。由图 6(c)可见, $\text{Ag}3d_{5/2}$ 和 $\text{Ag}3d_{3/2}$ 的峰非常宽,其中 374.3eV 和 368.3eV 的两个峰属于 Ag^0 的特征峰,这是 Ag_3PO_4 在可见光下被光还原的产物;而 373.1eV 和 367.8eV 归属于 Ag^+ 。由图 6(d)可见, O 有两种化学环境,并且有 530.3eV 和 531.8eV 两个峰,分别是 O 在 Ti—O—Ag 和 P—O 键中的电子结合能。而 Ti—O—Ag 键的存在表明 Ag_3PO_4 和 TiO_2 之间存在强的相互作用,也证实了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 异质结结构的形成。

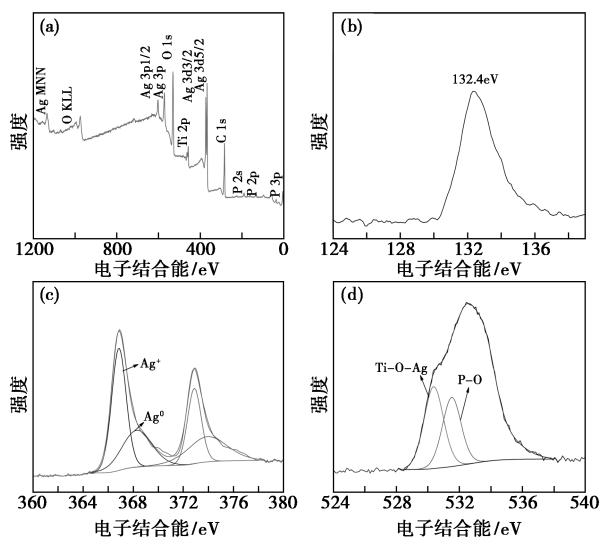


图 6 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.6$ 的 XPS 谱图

[(a) 总谱; (b) P_{2p} ; (c) $\text{Ag}3d$; (d) $\text{O}1s$]

TiO_2 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.5$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.6$ 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.7$ 的 EIS 谱图和 UV-Vis 谱图见图 7。由图 7(a)可见,在阻抗谱的高频区域有一个大的 $1/4$ 半圆,反映了电极表面的反应速率。随着 Ag_3PO_4 含量的增加, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料的半径在逐渐变小,表明 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料具有较强的电荷转移能力、优异的催化活性。异质结特殊的能带结构和载流子输送特性使光生电子聚集在 Ag_3PO_4 的导带上、空穴聚集在 TiO_2 半导体的价带上,提高了光量子效率和电子寿命^[22]。此外,电荷的快速转移使 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料得到充分的反应。并且二者之间良好的界面状态,可以保

证光生载流子有顺畅的转移通道,所以 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料的光催化性、稳定性比较好。由图 7(b)可见, TiO_2 样品在 387nm 的紫外区域表现出强烈的吸收;而纯 Ag_3PO_4 在 530nm 处有吸收^[23]。根据半导体禁带宽度(E_g)和光吸收波长(λ)之间的换算公式 $E_g = 1240/\lambda$ 得到该样品的禁带宽度为 2.4eV,相对纯 TiO_2 ($E_g = 3.2\text{eV}$)而言, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料的吸收发生了红移,并且光吸收强度在 Ag_3PO_4 和 TiO_2 之间。二者复合形成异质结构会使催化剂的带隙变窄,光响应范围拓宽。由于 Ag_3PO_4 在可见光区的吸收强度很大,因此 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料在可见光区域的吸收强度随 Ag_3PO_4 含量的增加而增强。

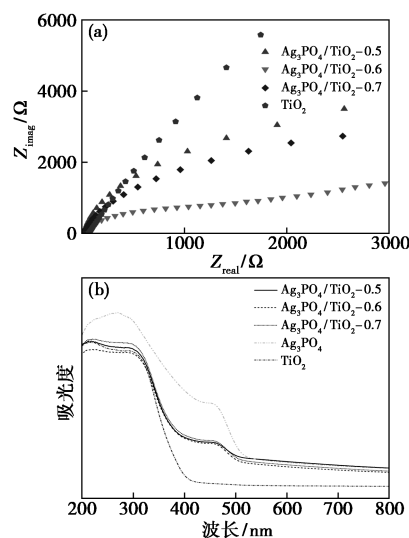


图 7 TiO_2 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.5$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.6$ 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2-0.7$ 的 EIS 谱图(a)和 UV-Vis 谱图(b)

2.3 机理分析

在催化机理研究中,人们通常认为的活性物质主要包括空穴(h^+)、羟基($\cdot\text{OH}$)和超氧化物基($\cdot\text{O}_2^-$),苯醌(BQ)用作 $\cdot\text{O}_2^-$ 清除剂,异丙醇(IPA)用作 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂,三乙醇胺(TEOA)用作 h^+ 的清除剂。当清除剂分别添加到 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 反应体系中时,降解效率不同程度地下降,并且将 TEOA 添加到甲基橙溶液中,甲基橙的降解率明显下降,说明 $\cdot\text{OH}$ 是 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 降解溶液的主要活性物质。

在上述催化机理研究实验基础上,提出了降解机理。宽带隙的半导体 TiO_2 与窄带隙 Ag_3PO_4 复合形成异质结结构。两种半导体的导带和价带发生移动,使催化剂的禁带宽度减小,吸收波长发生红移。 TiO_2 的禁带宽度较大,不能被激发。而 Ag_3PO_4 的禁带宽度较窄,可以有效地被激发从而

产生电子和空穴,空穴在异质结形成的内建电场作用下迁移到 TiO_2 的表面,形成 $\cdot\text{OH}$ 直接对溶液进行降解。 Ag_3PO_4 的价带中产生的空穴转移到 TiO_2 的价带中,电子依然保留在 Ag_3PO_4 的导带中与有机分子发生氧化还原反应^[24]。因此,异质结结构的形成有效促进了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料电子-空穴分离,提高了 Ag_3PO_4 的光催化性能和稳定性。

3 结论

通过原位生长法合成了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料,实验结果表明:(1)通过水热法制备了纳米棒状 TiO_2 ,不仅仅提高了其比表面积,并且为纳米颗粒 Ag_3PO_4 提供大量的担载位点,提高了光的利用效率;(2)由于 Ag_3PO_4 与 TiO_2 之间形成了异质结结构,因此 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 具有更高的光催化活性和稳定性。(3)异质结结构的形成可有效抑制光生电子-空穴对的复合,使禁带宽度变窄,拓宽材料的光响应范围。

参考文献

- [1] Zheng Q, Ye S Y, Chen X M. Photocatalytic degradation of ethylene using titanium dioxide nanotube arrays with Ag and reduced graphene oxide irradiated by γ -ray radiolysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 10(203): 673-683.
- [2] Gil A, García, Fernández A M, et al. Effect of dopants on the structure of titanium oxide used as a photocatalyst for the removal of emergent contaminants[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 53(25): 183-191.
- [3] Shen J C, Yang H, Shen Q H. Template-free preparation and properties of mesoporous $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite photocatalyst[J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16(2): 1868-1872.
- [4] Ng Y H, Akihiko I, Aihiko K. Reducing graphene oxide on a visible-light BiVO_4 photocatalyst for an enhanced photoelectrochemical water splitting[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(17): 2607-2612.
- [5] Liu Y, Gao M G, Dai B. Synthesis of spindle-shaped AgI/TiO_2 nanoparticles with enhanced photocatalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 15(386): 337-344.
- [6] Wu G S, Wang J P, THOMSA D F. Synthesis of F-doped flower-like TiO_2 nanostructures with high photoelectrochemical activity[J]. *Advanced*, 2008, 7(24): 3503-3509.
- [7] Li W B, Feng C, Yue J G. Photocatalytic performance of hierarchical $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ composite under visible-light illumination[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015, 6(36): 1194-1201.
- [8] Lalitha K, Sadandam G, Kumari V D. Highly stabilized and finely dispersed $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$: a promising visible sensitive photocatalyst for continuous production of hydrogen from glycerol: water mixtures[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(50): 22181-22189.
- [9] Kuang P Y, Su Y Z, Xiao K. Double-shelled CdS - and CdSe -sensitized ZnO porous nanotube arrays for superior photoelectrocatalytic applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(30): 1638-16394.
- [10] Xiao X, Zhang W D. Facile synthesis of nanostructured BiOI microspheres with high visible light-induced photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(28): 5866-5870.
- [11] Yi Z G, Ye J H. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(7): 559-564.
- [12] Dong C, Wu K L, Li M R. Synthesis of Ag_3PO_4 - ZnO nanorod composites with high visible-light photocatalytic activity[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 22(46): 32-35.
- [13] Cao J, Luo B D, Lin H L. Visible light photocatalytic activity enhancement and mechanism of $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ hybrids for degradation of methyl orange[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 217-218(30): 107-115.
- [14] Ding C T, Nguyen T D, Kleite F. Large-scale synthesis of uniform silver orthophosphate colloidal nanocrystals exhibiting high visible light photocatalytic activity[J]. *Chemical Communications*, 2011, 27(47): 7797-7799.
- [15] Wu J, Xu H, Yan W. Photoelectrocatalytic degradation rhodamine B over highly ordered TiO_2 nanotube arrays photoelectrode[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 15(386): 1-13.
- [16] Kumar S, Surendar T, Baruah A. Synthesis of a novel and stable $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - Ag_3PO_4 hybrid nanocomposite photocatalyst and study of the photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(17): 5333-5340.
- [17] Boyer S M, Liu J, Zhang S. The role of ruthenium photosensitizers in the degradation of phenazopyridine with TiO_2 electrospun fibers[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, 10(329): 46-53.
- [18] Saud P S, Pant B, Twari A P. Effective photocatalytic efficacy of hydrothermally synthesized silver phosphate decorated titanium dioxide nanocomposite fibers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 4(465): 225-232.
- [19] Tang C N, Liu E Z, Fan J. Heterostructured $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ nano-sheet film with high efficiency for photodegradation of methylene blue[J]. *Ceramics International*, 2014, 4(40): 15447-15453.
- [20] Jiang D L, Zhu J J, Chen M. Highly efficient heterojunction photocatalyst based on nanoporous $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sheet modified by Ag_3PO_4 nanoparticles: synthesis and enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 407: 115-120.
- [21] Zhao W R, Li Y J, Zhang M. Direct microwave-hydrothermal synthesis of Fe-doped titania with extended visible-light response and enhanced H_2 -production performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 7(283): 105-113.
- [22] Cui E T, Lu G X. New evidence for the regulation of photogenerated electron transfer on surface potential energy controlled co-catalyst on TiO_2 -the investigation of hydrogen production over selectively exposed Au facet on Au/TiO_2 [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(15): 7672-7685.
- [23] Hua X, Jin Y J, Wang K. Porous Ag_3PO_4 microtubes with improved photocatalytic properties[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 19(52): 49-52.
- [24] Lei J, Yu R M, Wang H R. In-situ synthesis of $\text{BiOCl}/\text{NaBiO}_3$ composites and their photocatalytic activities[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015, 36(3): 551-558.

收稿日期: 2018-05-25