

Ag₃PO₄/Au/TiO₂ 纳米片异质结薄膜的制备及其光催化性能研究

汤春妮

(陕西国防工业职业技术学院化学工程学院, 西安 710300)

摘要 以钛片(Ti)、氯金酸(HAuCl₄)和硝酸银(AgNO₃)为主要原料,采用碱热法、微波辅助化学还原法和浸渍-沉积法三步法制备了磷酸银(Ag₃PO₄)/金(Au)/二氧化钛纳米片(TiO₂ NSF)异质结薄膜(Ag₃PO₄/Au/TiO₂ NSF)光催化剂,并对其进行了表征,探究了其在模拟太阳光条件下降解水相中有机染料亚甲基蓝(MB)和清除气相中氮氧化物(NO_x)的性能。结果表明,在模拟太阳光光照 140min 条件下,Ag₃PO₄/1.0Au/TiO₂ NSF 对 MB 的去除率达到 99.9%;在模拟太阳光照射条件下,Ag₃PO₄/1.0Au/TiO₂ NSF 对 NO 的光催化转化率达到 98.2%。采用捕获剂确定空穴(h⁺)是主要的活性物种,超氧自由基(•O₂⁻)是次要活性物种。Z 机制和 Au 纳米粒子的局域表面等离子体共振效应的协同作用是复合光催化剂催化性能增强的主要原因。

关键词 二氧化钛,金纳米粒子,磷酸银,光催化,清除氮氧化物

Preparation and property of heterostructured Ag₃PO₄/Au/TiO₂ NSF photocatalyst

Tang Chunni

(Department of Chemical Engineering, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710300)

Abstract Heterostructured silver phosphate/gold/titanium dioxide nano-sheet film (Ag₃PO₄/Au/TiO₂ NSF) photocatalyst was prepared by the alkali thermal method, chemical reduction method with microwave heating and impregnating-deposition method utilizing Ti disc, chloroauric acid and silver nitrate as main raw materials. The products were characterized, and investigated their photocatalytic performances for degradation of organic dyes methylene blue (MB) in the aqueous phase and removal nitrogen oxides (NO_x) in the gas phase. The results showed that the MB removal rate could reach 99.9% by using Ag₃PO₄/1.0Au/TiO₂ NSF within 140min under simulated solar irradiation, and the NO conversion rate was 98.2%. The results also suggested that holes (h⁺) played the major role and superoxide radical (•O₂⁻) was the secondary active species by the experiments of photogenerated active species trapped. Furthermore, the photocatalytic activity enhancement of Ag₃PO₄/Au/TiO₂ NSF may be ascribed to the synergistic effects of Z-scheme and the local surface plasmon resonance effect of Au nanoparticles.

Key words titanium dioxide, Au nanoparticle, silver phosphate, photocatalysis, removal of NO_x

环境学中氮氧化物(NO_x)指的是一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO₂)的总称,是造成大气污染的主要物质,其中90%左右为NO。NO_x是我国继二氧化硫(SO₂)之后实行总量控制的大气污染物。NO_x不仅会造成呼吸系统疾病,危害身体健康,也是形成光化学烟雾和酸雨等环境污染的重要原因^[1]。因此,对NO_x的治理是人类面临的严峻挑战。此外,印染废水中的有机染料不仅结构复杂、毒

副作用大而且降解难度大,治理难度大。对这两种废弃物的治理,一是要限制排放,二要开发应用清除技术。

光催化技术是一种绿色、节能、环保的技术,可用于环境治理,是研究的热点。其开发和应用的關鍵是高效稳定光催化材料的开发。二氧化钛(TiO₂)稳定性好、光催化活性高和成本低^[2],是研究最早和最多的光催化剂。但TiO₂利用光的波长

基金项目:陕西省自然科学基金研究计划项目(2019JM-389);陕西省教育厅2019年度专项科学研究计划项目(19JK0083);陕西国防工业职业技术学院2018年度科研计划项目(Gfy 18-06)

作者简介:汤春妮(1985-),女,博士,副教授,主要从事化学工程与新材料研究。

范围窄,光生载流子复合几率大,极大限制了其光催化活性和实际应用。研究发现构建纳米半导体/半导体和金属/半导体复合材料是有效的解决途径。磷酸银(Ag_3PO_4)以其优异的光催化性能受到研究者关注,但单独的 Ag_3PO_4 在光催化过程易于产生光腐蚀,即在强光光照下 Ag_3PO_4 表面晶格的银离子(Ag^+)容易被多余的电子还原为金属态 Ag^0 ,覆盖在 Ag_3PO_4 表面遮蔽光吸收、阻碍 Ag_3PO_4 的活性物种和反应物的接触而降低光催化活性。此外有研究发现,金属颗粒[M=银(Ag)、金(Au)、铂(Pt)等]可以作为电荷转移的桥梁使半导体 1/M/半导体 2 形成 Z 型机制的复合催化剂^[3-4],不仅有利于半导体内产生的光生载流子的有效分离,而且可以保留原来高还原和氧化能力的电子和空穴。对 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{M}/\text{半导体}$ 体系,金属颗粒的桥梁作用还可将 Ag_3PO_4 表面的电子及时转移而抑制光腐蚀。因此,本研究将金属 Au、 Ag_3PO_4 和 TiO_2 复合,构建具有 Z 型结构的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂,采用多种表征手段对其进行表征,并考察其光催化降解水相中有机染料亚甲基蓝(MB)和清除气相中 NO_x 的性能,并初步提出光催化增强机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛片(纯度 99.6%),陕西宝钛新金属有限责任公司;氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、二甘醇($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$)、氯金酸(HAuCl_4)、硝酸银(AgNO_3)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)、亚甲基蓝(MB)、对苯醌(BQ)、异丙醇(IPA)、三乙醇胺(TEOA),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;NO 标准气 $[2 \times 10^{-6}$ (氮气平衡)],济宁协力特种气体有限公司。

聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型),上海凌科实业发展有限公司;多通量微波消解/萃取系统(MDS-6G 型),新仪微波化学科技有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG-9055A 型),上海一恒科技有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;X 射线衍射仪(XRD, DMax-3c 型),日本 Rigaku 公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-6390A 型),日本电子株式会社;紫外-可见近红外分光光度计(UV-Vis, UV-3600 UV/VIS/NIR 型),日本岛津公司;荧光光谱仪(PL, F7000 型),日本日立公司;高性能模拟日光氙灯光源(MICROSOLAR300 型),北京泊菲莱科技有限公司;NO/ NO_2 高精度分

析仪(JSA9-NO/ NO_2 型),深圳市吉顺安科技有限公司;光催化降解 MB 实验装置,实验室自制;光催化清除 NO_x 实验装置,实验室自制。

1.2 催化剂的制备

$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF 是通过三步法制备的。 TiO_2 纳米片薄膜(TiO_2 NSF)是采用碱热法制备的^[5],将化学抛光处理的钛片放入装有 NaOH 溶液的聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型,上海凌科实业发展有限公司),采用电热鼓风干燥箱(DHG-9055A 型,上海一恒科技有限公司)180℃反应 24h,在稀 HCl 溶液中浸渍 24h 后,采用电热鼓风干燥箱(DHG-9055A 型,上海一恒科技有限公司)400℃煅烧 2h 即得 TiO_2 NSF。 Au/TiO_2 NSF 是通过微波辅助化学还原法^[6]制备的,称取 PVP、 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ 、 HAuCl_4 混合制备成反应前驱液,将 TiO_2 NSF 置于反应前驱液中,采用多通量微波消解/萃取系统(MDS-6G 型,新仪微波化学科技有限公司)140℃反应 5min 后,取出漂洗,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)烘干,即制得 Au/TiO_2 NSF。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF 采用浸渍-沉积法制备,将制得的 Au/TiO_2 NSF 分别交替浸渍在 Na_2HPO_4 水溶液和 AgNO_3 乙醇溶液中,重复 5 次循环,冲洗,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)烘干即得,制得的试样标记为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/x\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF(x 代表 HAuCl_4 在反应前驱液中的浓度)。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, DMax-3c 型,日本 Rigaku 公司)对样品进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6390A 型,日本电子株式会社)观察样品的形貌。采用紫外-可见近红外分光光度计(UV-Vis, UV-3600 UV/VIS/NIR 型,日本岛津公司)对样品的吸光性能进行测试。采用荧光光谱仪(PL, F7000 型,日本日立公司)对样品的光致发光性能进行测试。

采用光催化降解 MB 实验装置(实验室自制),利用 MB 的去除率和表观动力学常数(k)来综合评价样品光催化去除 MB 的性能^[7]。采用连续流动清除 NO_x 光催化实验装置(实验室自制),以 NO_x 清除率(%),NO 转化率(%), NO_2 生成率(%)和表观动力学常数 k 来综合评价光催化剂清除 NO_x 的性能^[8]。

捕获活性物种的测定。在对光催化剂降解 MB 的测试中,在开启光源反应前,在降解 MB 体系中分

别加入 $\cdot\text{O}_2^-$ 捕获剂 BQ、 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂 IPA 和 h^+ 捕获剂 TEOA,以测定光催化过程中的活性物种。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

样品的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出, TiO_2 NSF、 $1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF 样品均在 25.4° 、 48.0° 和 82.3° 附近出现了衍射峰,对应的为锐钛矿 TiO_2 (JCPDS 21-1272) 的 (101)、(200) 和 (224) 晶面; 在 35.1° 、 38.4° 、 40.2° 、 53.0° 、 62.9° 、 70.6° 和 76.2° 出现的衍射峰为基底的钛峰,为金属相 Ti (JCPDS 05-0682) 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103) 和 (112) 晶面; 而在 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF 和 $1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF 样品中,在 44.5° 附近出现了衍射峰,应为 Au 的 (200) 晶面,表明金属 Au 已被成功负载。

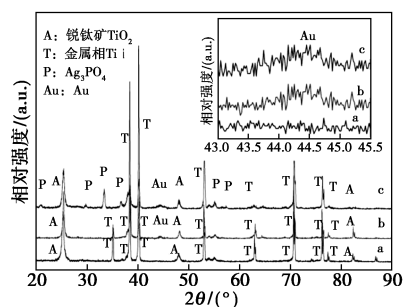


图 1 样品的 XRD 谱图
[(a) TiO_2 NSF; (b) $1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF;
(c) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF]

2.2 SEM 分析

样品的 SEM 图见图 2。从图 2(a)可以看出,

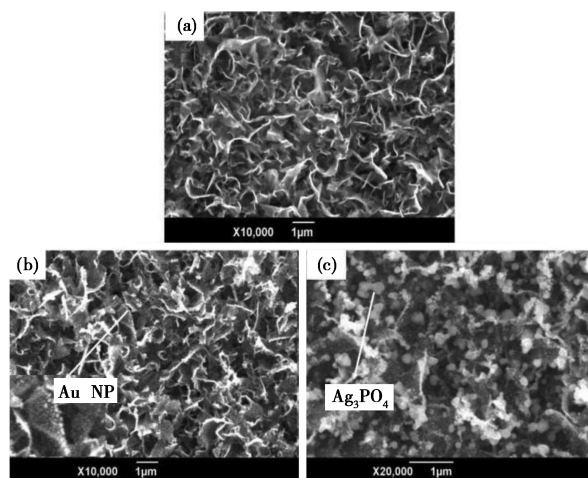


图 2 样品的 SEM 图
[(a) TiO_2 NSF; (b) $1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF;
(c) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF]

TiO_2 NSF 表面由大量连续分布的纳米片组成,微卷曲的纳米片相互交错形成了许多孔洞。从图 2(b)可以看出, $1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF 的纳米片上均匀分散着大量的球状颗粒,这应是负载上的金属 Au,大小 $20\text{nm} \sim 50\text{nm}$,无团聚现象。从图 2(c)可以看出, TiO_2 NSF 的纳米片表面上除了分布着 Au NPs 外,还在表面分布着 $100\text{nm} \sim 250\text{nm}$ 的类球状 Ag_3PO_4 颗粒,负载的 Ag_3PO_4 颗粒同时与 TiO_2 NSF 以及 Au NPs 紧密接触,形成了特殊的复合结构。

2.3 UV-Vis 分析

对光的吸收强度和响应范围是评估材料光催化活性的重要指标之一。通常宽的光响应范围和强的光吸收强度意味着材料在光催化反应过程中能生成更多的载流子,这是有利于光催化反应的。样品的 UV-Vis 谱图见图 3。从图可以看出,材料对光的响应范围和光吸收强度的大小排序为:三元复合材料 ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF) > 二元复合材料 ($1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ NSF) > TiO_2 NSF。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF 展现出高于所有一元和二元结构样品的紫外-可见吸收特性,这可能是由于 Ag_3PO_4 和 Au NPs 共同负载在 TiO_2 NSF 表面形成的特殊的三元结构的协同作用引起的。

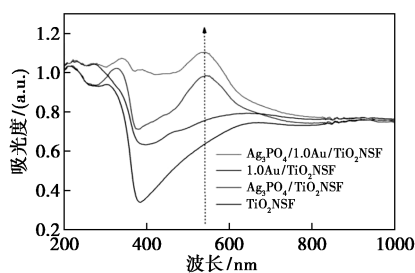


图 3 样品的 UV-Vis 谱图

2.4 PL 分析

样品的 PL 谱图见图 4。从图可以看出, $1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF 的 PL 发射强度比纯 TiO_2 NSF 低很多,意味着光生电子和空穴的复合被有效压制了, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ NSF 的 PL 发射强度也比纯 TiO_2 NSF 低很多,这是由于在二者紧密接触的界面可以形成半导体异质结促进了光生载流子的有效分离, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF 三元复合材料的 PL 发射峰强度更低,表明 Ag_3PO_4 、Au 和 TiO_2 NSF 三者之间形成了特殊的结构,使光生载流子的复合几率进一步降低。

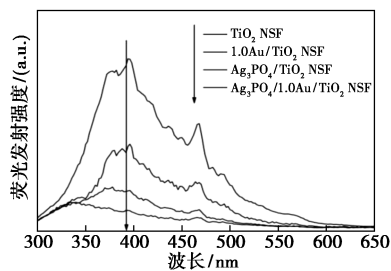


图 4 样品的 PL 谱图

2.5 光催化降解 MB 分析

在模拟太阳光照射条件下,样品对 MB 的光催化降解曲线见图 5。从图可以看出, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF 显示最高的光催化活性,样品去除 MB 能力的顺序为: $\text{Ag}_3\text{PO}_4/1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF (光照 140min, MB 的去除率达到 99.9%) > $1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF (光照 160min, MB 的去除率达到 96.0%) > $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ NSF (光照 160min, MB 的去除率达到 93.2%) > TiO_2 NSF (光照 160min, MB 的去除率为 37.1%)。

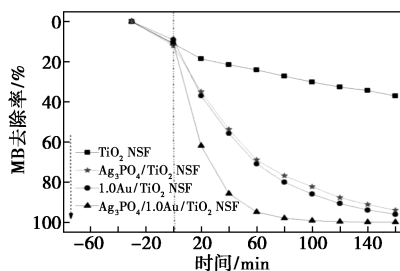


图 5 样品对 MB 的光催化降解曲线图

催化剂光催化降解 MB 的反应数据用拟一级动力学模型进行拟合,拟合得到的反应动力学特征及参数见图 6。从图可以看出, C_0' 和 C 分别为 MB 的吸附平衡后和 t 时间的质量浓度,根据光催化实验数据以 $-\ln(C/C_0')$ 对时间 t 做图 (Langmuir-Hinshelwood 拟一级动力学模型) 可以看出,样品降解 MB 的表观动力学常数 k 大小为: $\text{Ag}_3\text{PO}_4/1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF (0.0485min^{-1}) > $1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF (0.0194min^{-1}) > $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ NSF (0.0166min^{-1}) > TiO_2 NSF (0.0018min^{-1})。

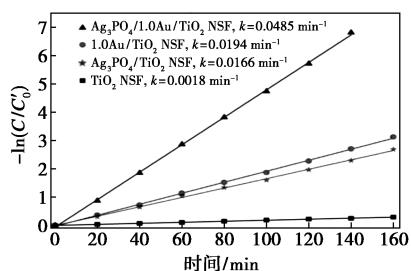
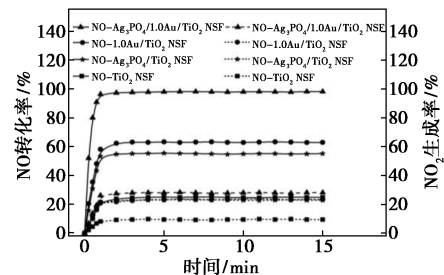


图 6 样品光催化降解 MB 的动力学特性图

TiO_2 NSF (0.0018min^{-1}), 其中 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF 样品的 k 是纯 TiO_2 NSF 的 26.94 倍, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ NSF 的 2.92 倍, $1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF 的 2.50 倍。

2.6 光催化清除 NO_x 分析

样品光催化转化 NO 和生成 NO_2 的曲线见图 7。从图可以看出,样品光催化清除 NO_x 的效果明显,在模拟太阳光开始照射后,体系中的 NO 不断被转化、 NO_2 逐渐生成,其转化和生成速率不断增加后逐渐趋于平稳,在模拟太阳光照射 1min 条件下, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF 对 NO 的光催化转化率达到 98.2%, NO_2 的生成率为 28%。

图 7 样品光催化转化 NO 和生成 NO_2 的曲线图

样品光催化转化 NO 的动力学拟合图见图 8。从图可以看出,样品光催化转化气相中 NO 的拟一级动力学表观动力学常数 k 大小为: $\text{Ag}_3\text{PO}_4/1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF (3.3056min^{-1}) > $1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF (0.8669min^{-1}) > $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ NSF (0.7666min^{-1}) > TiO_2 NSF (0.2404min^{-1}), 其中 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF 的 k 是纯 TiO_2 NSF 的 13.75 倍, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ NSF 的 4.31 倍, $1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF 的 3.81 倍。

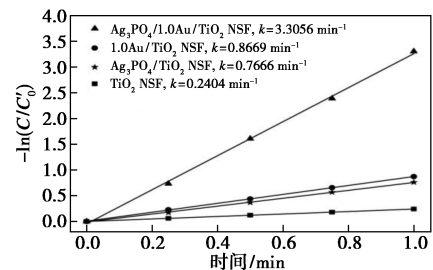


图 8 样品光催化转化 NO 的动力学拟合图

样品的 NO_x 清除率、NO 转化率和 NO_2 生成率比较图见图 9。从图可以看出,几种光催化剂的 NO 转化率为: $\text{Ag}_3\text{PO}_4/1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF (98.2%) > $1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF (62.9%) > $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ NSF (55.1%) > TiO_2 NSF (24.7%); NO_x 的清除率为: $\text{Ag}_3\text{PO}_4/1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF (70.1%) > $1.0\text{Au}/$

TiO_2 NSF(39.7%) $>$ $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ NSF(32.2%) $>$ TiO_2 NSF(15.4%)。

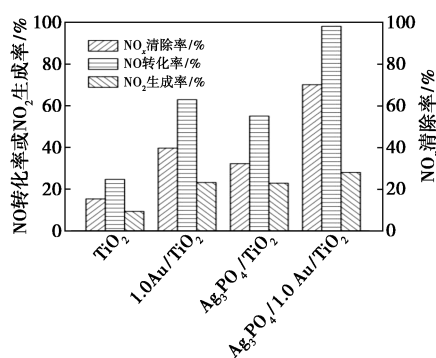


图9 样品的 NO_x 清除率、NO转化率和 NO_2 生成率比较图

2.7 催化剂的光催化增强机理分析

2.7.1 活性物种的光催化作用分析

通过捕获活性物种,来考察复合催化剂在光催化过程中,活性物种在体系中所起的作用。在模拟太阳光照射条件下, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF降解MB的捕获活性物种曲线见图10。从图可以看出,添加TEOA(h^+ 捕获剂)、IPA($\cdot\text{OH}$ 捕获剂)和BQ($\text{O}_2\cdot^-$ 捕获剂)后,样品的光催化清除MB速率的排序为: $\text{TEOA}<\text{BQ}<\text{IPA}\approx$ 无捕获剂,表明复合催化剂在光催化降解MB过程中 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是中主要的活性物种,而且 h^+ 直接氧化占主导地位, $\text{O}_2\cdot^-$ 是次要活性物种, $\cdot\text{OH}$ 有一定作用,但作用有限。

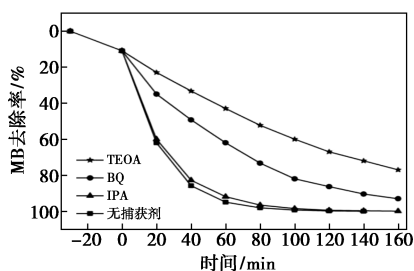


图10 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF降解MB的捕获活性物种曲线图

2.7.2 三元复合催化剂的光催化增强机理分析

$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF的光催化性能优于 TiO_2 NSF的原因可归结为样品的特殊结构,在Au和 Ag_3PO_4 共同负载在 TiO_2 NSF表面后不仅拓宽了催化剂对光的响应范围和增强吸收强度,而且由于 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF间奇特的载流子转移行为减少了光生电子和空穴对的复合,从而提高了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF样品光催化活性。根据研究结果和相关的文献报道,本研究提出了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/$

Au/TiO_2 NSF在模拟太阳光条件下降解MB的光催化增强机理,见图11。从图可以看出,在模拟太阳光条件下, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF中的 Ag_3PO_4 和 TiO_2 被激发产生光生载流子,与 Ag_3PO_4 和 TiO_2 紧密接触的Au NPs发挥桥梁作用,使复合体系呈现出Z型结构,将 Ag_3PO_4 导带上的部分光生电子转移至 TiO_2 的价带上与之光生空穴复合,从而抑制了光生载流子的复合,同时保留了 Ag_3PO_4 价带高氧化能力和 TiO_2 导带高还原能力;此外,在Au NPs和 Ag_3PO_4 间以及Au NPs与 TiO_2 间形成的肖特基势垒和Au NPs的局域表面等离子体共振效应(LSPR效应)^[9-11]的共同作用下, Ag_3PO_4 和 TiO_2 导带上的光生电子快速有效地转移至Au NPs上,随后与溶解氧 O_2 反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 或 H_2O_2 (H_2O_2 可进一步与电子反应生成 $\cdot\text{OH}$);同时,留在 Ag_3PO_4 价带上的部分 h^+ 可以与 H_2O 反应生成 $\cdot\text{OH}$,最终 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等与MB或 NO_x 反应产生降解产物,因此在Z机制和Au NPs的LSPR效应的协同作用下, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF催化剂比一元和二元复合催化剂的具有更高的光催化活性。

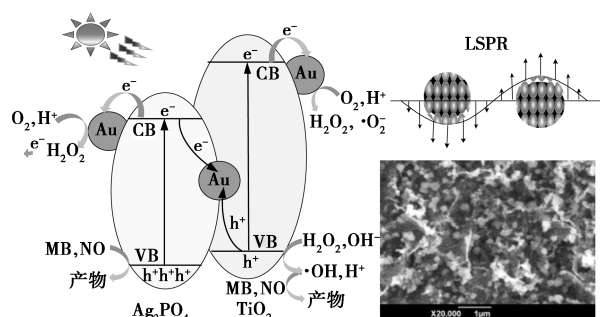


图11 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF光催化增强机理图

3 结论

采用碱热法、微波辅助化学还原法和浸渍-沉积法三步法制备了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF光催化剂。研究结果表明 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF光催化剂在Z机制和Au NPs的LSPR效应的协同作用下对光的吸收利用好、光生载流子复合几率小,其光催化降解MB和清除 NO_x 的活性比单一的 TiO_2 NSF以及 Au/TiO_2 NSF和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ NSF二元复合光催化剂均高,在模拟太阳光光照140min条件下, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF对MB的去除率达到99.9%;在模拟太阳光照射1min条件下, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/1.0\text{Au}/\text{TiO}_2$ NSF对NO的光催化转化率

达到 98.2%。采用捕获剂确定 h^+ 是主要的活性物种, $\cdot\text{O}_2^-$ 是次要活性物种。因此, 构建 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ 体系是提高 TiO_2 NSF 光催化活性行之有效的方法。

参考文献

- [1] Chuang K H, Lu C Y, Wey M Y, et al. NO removal by activated carbon-supported copper catalysts prepared by impregnation, polyol, and microwave heated polyol processes[J]. Applied Catalysis A (General), 2011, 397(1/2): 234-240.
- [2] Linsebigler A L, Lu G, Yates Jr J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results [J]. Chemical Reviews, 1995, 95(3): 735-758.
- [3] Liu C, Cao C, Luo X, et al. Ag-bridged Ag_2O nanowire network/ TiO_2 nanotube array p-n heterojunction as a highly efficient and stable visible light photocatalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 285(3): 319-324.
- [4] Chen Z, Bing F, Liu Q, et al. Novel Z-scheme visible-light-driven $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/\text{SiC}$ photocatalysts with enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(8): 4652-4658.
- [5] Liu E Z, Kang L M, Wu F, et al. Photocatalytic reduction of CO_2 into methanol over Ag/TiO_2 nanocomposites enhanced by surface plasmon resonance[J]. Plasmonics, 2014, 9(1): 61-70.
- [6] 司伟, 黄妙言, 丁思齐, 等. 微波法辅助合成无机纳米材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(5): 868-871.
- [7] 汤春妮, 董超. 微波辅助均匀沉淀法制备磷酸银及其光催化性能研究[J]. 化学与生物工程, 2018, 35(1): 50-54.
- [8] 汤春妮, 樊君. 高效磷酸银可见光催化剂的制备及脱除 NO_x 的性能研究[J]. 当代化工, 2017, 46(2): 211-214.
- [9] DeSario P A, Pietron J J, DeVantier D E, et al. Plasmonic enhancement of visible-light water splitting with $\text{Au}-\text{TiO}_2$ composite aerogels[J]. Nanoscale, 2013, 5(17): 8073-8083.
- [10] 王雷阳, 营傲群, 桑胜波, 等. Au/TiO_2 薄膜的制备及等离子体光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(4): 90-93.
- [11] Gondal M A, Chang X, Wei E I, et al. Enhanced photoactivity on $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ composites by plasmonic effect[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 392(4): 325-330.

收稿日期: 2018-06-25

修稿日期: 2019-08-12

(上接第 97 页)

- [2] 袁健思. 改性聚偏氟乙烯分离膜的制备和性能研究[D]. 上海, 东华大学, 2017.
- [3] Yeow M L, Liu Y T, Li K. Morphological study of poly(vinylidene fluoride) asymmetric membranes: effects of the solvent, additive, and dope temperature[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(3): 1782-1789.
- [4] 陆茵, 陈欢林, 李伯耿. 溶剂浓度对 PVDF 相转换膜大孔结构的影响[J]. 高分子学报, 2003(6): 852-857.
- [5] Wang X, Lin Z, Sun D, et al. Effect of coagulation bath temperature on formation mechanism of poly(vinylidene fluoride) membrane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(3): 1656-1663.
- [6] Wang X, Zhang L, Sun D, et al. Formation mechanism and crystallization of poly(vinylidene fluoride) membrane via immersion precipitation method[J]. Desalination, 2009, 236(1): 170-178.
- [7] Lin D J, Beltsios K, Young T H, et al. Strong effect of precursor preparation on the morphology of semicrystalline phase inversion poly(vinylidene fluoride) membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 274(1/2): 64-72.
- [8] 胡冰. 添加剂对高疏水性 PVDF 多孔膜结构及性能的影响研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2015.
- [9] 陈娜, 彭跃莲, 纪树兰. SiO_2 对 PVDF 超滤膜性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2007, 27(3): 21-24.
- [10] 陈妹, 张星冉, 王志伟, 等. 纳米 SiO_2 及制备条件对聚偏氟乙烯微滤膜的影响研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(2): 18-21.
- [11] 廖婵娟. 纳米无机掺杂改性聚偏氟乙烯超滤膜的制备及其性能研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2011.
- [12] 廖婵娟, 赵健全, 于萍, 等. 不同结构二氧化硅对聚偏氟乙烯超滤膜的性能影响[J]. 化工进展, 2011, 30(S2): 277-281.
- [13] 彭跃莲, 刘爽. 纳米二氧化硅颗粒对 PVDF 超滤膜凝胶过程和结构的影响[J]. 膜科学与技术, 2007, 27(4): 42-44, 86.
- [14] 胡小娟. 有机改性纳米 SiO_2 超疏水膜的制备、结构与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [15] 张玉云. $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2/\text{PVDF}$ 杂化膜材料的制备及其过滤性能的研究[D]. 北京: 清华大学, 2010.
- [16] Takahashi Y, Tadokoro H. Crystal structure of form III of poly(vinylidene fluoride)[J]. Macromolecules, 1983, 16(10): 1317-1318.

收稿日期: 2018-06-12

修稿日期: 2019-07-31