第 37 卷第 2 期　　河 北 科 技 大 学 学 报　　Vol. 37, No. 2
2016 年 4 月　　Journal of Hebei University of Science and Technology　　Apr. 2016

文章编号:1008-1542(2016)02-0173-07　　doi:10.7535/hbkd.2016yx02010

CDPVC/Ag_3PO_4 复合光催化剂的制备及性能研究

王　鹏,张沙沙,张韶蕾,王德松,罗青枝

(河北科技大学理学院,河北石家庄　050018)

摘　要: 采用溶液浸渍法制备聚氯乙烯/磷酸银(PVC/Ag_3PO_4)复合微粒,经热处理使 PVC 脱除 HCl 得到 PVC 共轭衍生物/Ag_3PO_4(CDPVC/Ag_3PO_4)复合微粒,采用 XRD,SEM,UV-vis DRS,PL 和 XPS 等手段对 CDPVC/Ag_3PO_4 进行了分析表征。通过甲基橙在可见光下的降解反应,考察制备条件对 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒可见光催化性能的影响。结果表明,CDPVC 的复合有利于 Ag_3PO_4 微粒的分散,可以显著提高复合微粒的可见光吸收及光生电子-空穴的分离效率,当 PVC 占 Ag_3PO_4 的质量分数为 0.03%、热处理温度为 130 ℃、热处理时间为 2 h 时,复合微粒表现出良好的可见光催化活性和稳定性。

关键词: 催化剂工程;Ag_3PO_4;聚氯乙烯共轭衍生物;溶液浸渍法;可见光催化;有机污染物降解

中图分类号: O649.4　　**文献标志码:** A

Study on preparation and performances of CDPVC/Ag_3PO_4 composite photocatalyst

WANG Peng, ZHANG Shasha, ZHANG Shaolei, WANG Desong, LUO Qingzhi

(School of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: PVC/Ag_3PO_4 composites are prepared by solution-dipping method, and the as-prepared composites are heat-treated to release HCl from PVC molecules to obtain conjugated derivative of PVC/Ag_3PO_4 (CDPVC/Ag_3PO_4) composites. The CDPVC/Ag_3PO_4 composites are characterized by XRD, SEM, UV-vis DRS, PL and XPS. The effects of preparation conditions on the visible-light photocatalytic performances of CDPVC/Ag_3PO_4 composites are investigated by evaluating the decomposition of methyl orange under visible light irradiation. The results reveal that the modification of CDPVC is beneficial to the dispersion of Ag_3PO_4 particles, and it can obviously improve the absorbance of the CDPVC/Ag_3PO_4 composites in the range of visible light and the charge separation efficiency. The CDPVC/Ag_3PO_4 composites exhibit excellent visible-light photocatalytic acitivity and stability when the mass percentage of PVC to Ag_3PO_4, heat-treatment temperature and time are 0.03%, 130 ℃, and 2 h, respectively.

Keywords: catalyst engineering; Ag_3PO_4; conjugated derivative of PVC; solution-dipping method; visible-light photocatalysis; degradation of organic pollutants

---

收稿日期:2015-07-24;修回日期:2015-09-05;责任编辑:张士莹

基金项目:国家自然科学基金(21271061);河北省自然科学基金(B2014208103)

作者简介:王　鹏(1990—),男,河北灵寿人,硕士研究生,主要从事可见光催化材料方面的研究。

通讯作者:罗青枝教授。E-mail:luoqingzhi@hebust.edu.cn

王　鹏,张沙沙,张韶蕾,等.CDPVC/Ag_3PO_4 复合光催化剂的制备及性能研究[J].河北科技大学学报,2016,37(2):173-179.

WANG Peng, ZHANG Shasha, ZHANG Shaolei, et al. Study on preparation and performances of CDPVC/Ag_3PO_4 composite photocatalyst [J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2016, 37(2): 173-179.

近些年逐渐发展起来的光催化氧化技术具有许多独特的优点，被认为是最具有发展潜力和应用前景的环境净化技术[1]。光催化氧化技术的基础和关键是纳米半导体光催化材料，国内外学者对氧化物[2-5]、硫化物[6-7]、氮氧化物[8-9]等多种类型的纳米半导体材料进行了深入而广泛的研究，但结果仍不尽如人意。因此，研究开发新型、高活性、可见光响应的光催化剂是光催化氧化技术中亟待解决的重要问题。

有学者发现磷酸银(Ag_3PO_4)的可见光催化活性明显高于典型的可见光催化剂 $TiO_{2-x}N_x$ 和 $BiVO_4$，是一种高效的可见光催化剂[10]。但是磷酸银在水中微量溶解，且其光生电子极易将磷酸银中的 Ag^+ 还原成原子 Ag^0，造成磷酸银的组成与结构不稳定，影响其光催化性能。纳米银粒子[11-12]，碳量子点[13]，AgX[14]，TiO_2[15-16]，ZnO[17-18]，SnO_2[19]，Ag_2S[20]及石墨烯[21-22]等被用来与 Ag_3PO_4 进行表面复合，利用不同组分之间的电子传导提高光生电子-空穴的分离效率，通过表面组分的附着作用减小磷酸银在水中的溶解度，使磷酸银的可见光催化活性和催化稳定性得到明显改善。研究发现，共轭聚合物不仅具有良好的成膜性，而且具有良好的电子输运性和一定的光敏性，已经成功应用于 TiO_2 和 ZnO 等材料的改性，制备出性能良好的可见光催化剂[23-26]。本文采用溶液浸渍法在 Ag_3PO_4 微粒表面包覆一层聚氯乙烯(PVC)，再经热处理使 PVC 脱除 HCl，得到 PVC 共轭衍生物(CDPVC)修饰的 CDPVC/Ag_3PO_4 复合光催化剂，系统地考察了该复合光催化剂的组成、结构和可见光催化活性，并探讨其可见光催化活性的主要影响因素。

1 实验部分

1.1 实验原料

PVC(R1069)，分析纯，天津勃天化工有限公司提供；磷酸氢二钠，分析纯，国药集团化学试剂有限公司提供；硝酸银，分析纯，天津东聚隆化工技术开发有限公司提供；四氢呋喃(THF)，分析纯，天津市永大化学试剂有限公司提供；甲基橙，分析纯，天津市科密欧化学试剂开发中心提供；实验所用水均为去离子水。

1.2 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒的制备

首先采用单注法制备纯 Ag_3PO_4。将 5.13 g 的 Na_2HPO_4 溶于 250 g 水中，配成 Na_2HPO_4 溶液，在搅拌下将 7.30 g $AgNO_3$ 溶于 120 g 水中得到的稀 $AgNO_3$ 溶液滴入 Na_2HPO_4 溶液中，控制滴加时间为 200 min，滴加完毕后避光持续搅拌 4 h，然后抽滤、水洗，在 50～60 ℃下烘干后得到亮黄色的 Ag_3PO_4 微粒。将 1.5 g 的 Ag_3PO_4 微粒加入到 10 mL 的 PVC/THF 溶液中，先密封超声分散 0.5～1 h，再敞口搅拌至 THF 挥发完毕，然后经热处理得到 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒。通过改变 PVC 在 THF 溶液中的浓度，得到 PVC 与 Ag_3PO_4 不同质量分数的 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒，记为 CDPVC/Ag_3PO_4-x%。

1.3 样品表征

采用 D/max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD，Rigaku Co.，Japan)分析样品晶型结构，样品形貌采用 Hitachi S-4800-I 扫描电子显微镜观察，用配有积分球的紫外-可见分光光度计(SHIMADZU-2550)测定样品的紫外-可见漫反射光谱，在荧光光谱仪(F-4600 FL Spectrophotometer，Hitachi，Japan)上测定样品的光致发光光谱，用配有单色光的 Al-Ka 的 PHI 5000C ESCA 型扫描能谱微探针仪器测定样品的 X 射线光电子光谱(XPS)。

1.4 样品可见光催化活性测定

在可见光照射下，通过对甲基橙的降解实验测定 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒的光催化活性。采用 300 W 碘钨灯(加盖滤光片滤除 400 nm 以下光)作为可见光源，将 0.100 g 的光催化剂样品加入到 100 mL 质量浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液中。先在黑暗中搅拌悬浮液 30 min，使复合微粒对甲基橙达到吸附平衡；然后开启光源进行光降解反应，每隔 20 min 取 7 mL 悬浮液放入离心管中，离心分离移除光催化剂颗粒后，取上清液，用分光光度计在甲基橙最大吸收波长 464 nm 处测定吸光度，由甲基橙标准工作曲线即可得到不同降解时间的甲基橙质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒的 X 射线衍射图谱表征分析

Ag_3PO_4 和 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出，在衍射角为 20.90°，29.78°，33.38°，36.60°，47.83°，52.72°，55.05°及 57.32°处出现了衍射峰，与 Ag_3PO_4(PDF＃01-084-

0192)的特征衍射峰一致，对应于 Ag_3PO_4 的(110)、(200)、(210)、(211)、(310)、(222)、(320)、(321)晶面的衍射峰，表明所制备的 Ag_3PO_4 为体心立方结构。由图 1 还可以看出，CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒的 X 射线衍射图谱与纯 Ag_3PO_4 的图谱基本相同，没有出现新的衍射峰，表明 CDPVC 的复合过程未改变 Ag_3PO_4 晶型结构。

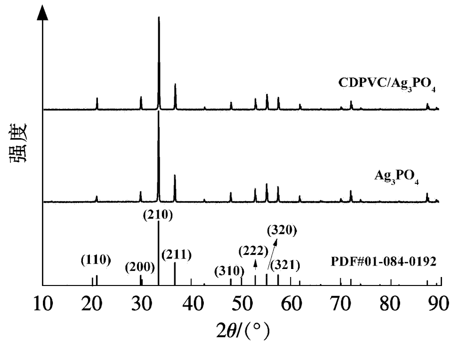
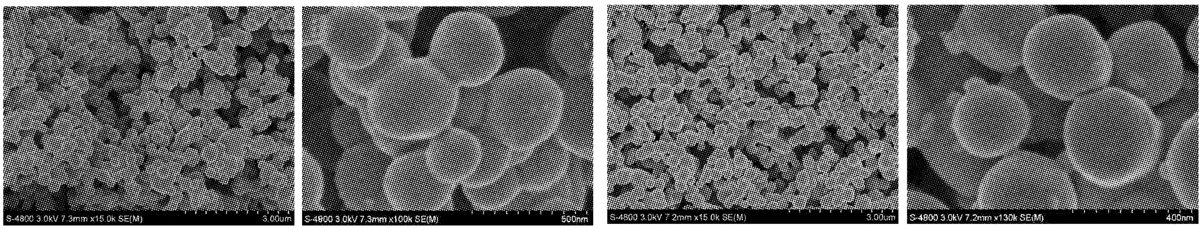


图 1　纯 Ag_3PO_4 与 CDPVC/Ag_3PO_4 的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD patterns of Ag_3PO_4 and CDPVC/Ag_3PO_4

2.2　CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒的扫描电镜表征

图 2 为 Ag_3PO_4 和 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒的扫描电镜图片。从图 2 a)、图 2 c)可以看出：CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒与 Ag_3PO_4 微粒的形貌和尺寸非常相似，均基本呈球形，粒径分布较均匀，平均粒径约为 300 nm；由图 2 b)可以看出 Ag_3PO_4 微粒间有一定聚集黏连，这是由于其表面能高造成的；图 2 d)中 CDPVC 的复合则明显减轻了 Ag_3PO_4 微粒间的聚集。



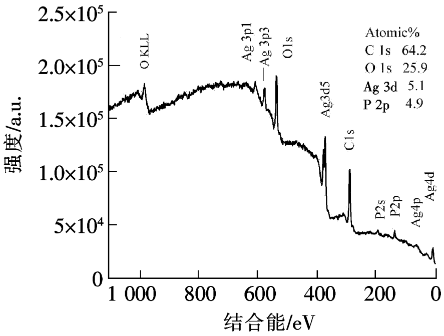
a) Ag_3PO_4　　b) Ag_3PO_4 放大图　　c) CDPVC/Ag_3PO_4　　d) CDPVC/Ag_3PO_4 放大图

图 2　Ag_3PO_4 及 CDPVC/Ag_3PO_4 的扫描电镜图片

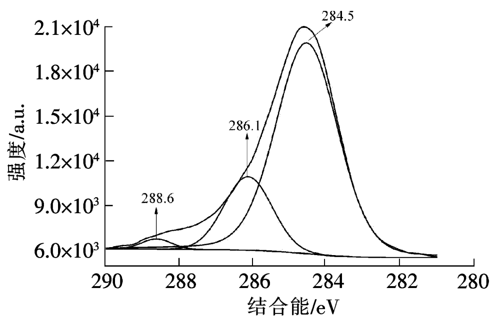
Fig. 2　SEM images of Ag_3PO_4 and CDPVC/Ag_3PO_4

2.3　CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒的 X 射线光电子能谱分析

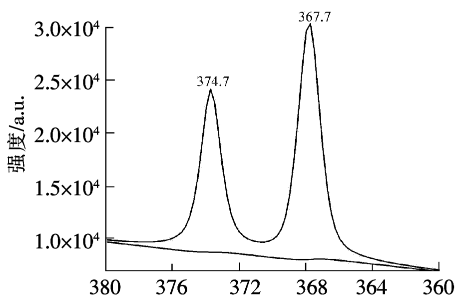
图 3 为 CDPVC/Ag_3PO_4 的 X 射线光电子能谱图(XPS)。由图 3 a)可知：复合微粒表面含有 C，O，Ag



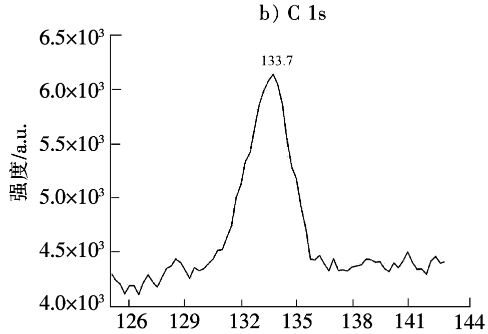
a) CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒



b) C 1s



c) Ag 3d



d) P 2p

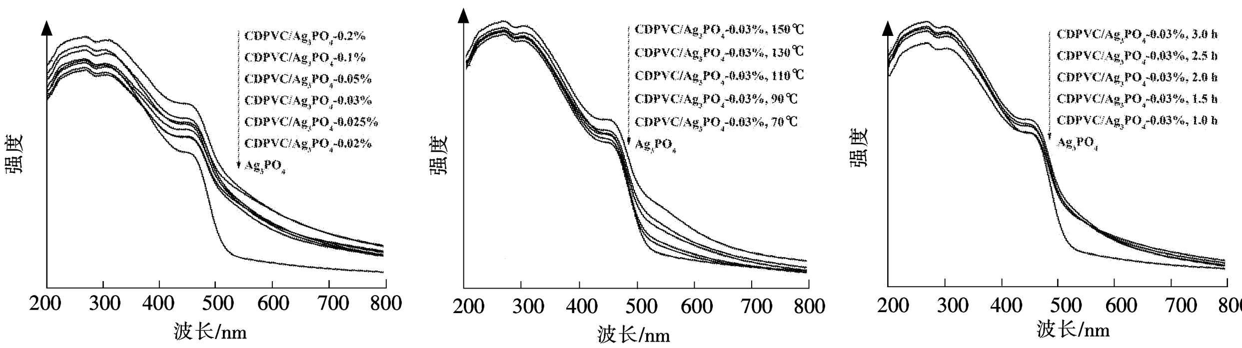
图 3　CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒及 C 1s，Ag 3d，P 2p XPS 图谱

Fig. 3　XPS spectra of CDPVC/Ag_3PO_4，C 1s，Ag 3d and P 2p

及 P 元素，分别归属于 CDPVC 和 Ag_3PO_4，未检测到 Cl 元素，说明复合微粒表面的 PVC 经热处理脱除了 HCl，生成了共轭衍生物 CDPVC；图 3 b)C 1s 图谱中，结合能 284.5 eV 和 286.1 eV 处 XPS 峰分别归属于 CDPVC 中的 C—C 及 C ═C，而 288.6 eV 归属于 C ═O，源自于热处理过程中聚合物链氧化或样品表面吸附的 CO_2；图 3 c)中，367.7 eV 和 374.7 eV 对应 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒中 Ag^+ 的 Ag 3d5 及 Ag 3d3 结合能；图 3 d)中，P 2p 结合能为 133.7 eV，源于 PO_4^{3-} 中 P 元素。

2.4 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒的紫外可见漫反射吸收光谱分析

图 4 为 Ag_3PO_4 及不同条件制备的 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒的紫外可见漫反射吸收谱图(DRS)。由图 4 a)可以看出，Ag_3PO_4 对 500 nm 以下的可见光具有良好的吸收，而 CDPVC 的复合可使复合微粒在可见光区的吸收进一步显著提高。随着 CDPVC 含量的增加，复合微粒在可见光区的吸收逐渐增加，表明 CDPVC 有利于提高复合材料对可见光的吸收；随着热处理温度的提高及时间的延长，CDPVC/Ag_3PO_4 在可见光区的吸收逐渐增强(见图 4 b)和图 4 c))。其原因可能是 PVC 经低温热处理后脱去 HCl 形成共轭分子链，使得复合微粒对可见光的吸收增强。在 PVC 含量过少、热处理温度较低或时间较短时，CDPVC 共轭结构不够完善；随着 PVC 含量增加、热处理温度升高或时间的延长，生成的共轭双键增多，共轭程度增加，因此光吸收增强。但热处理温度过高或时间过长时，也会造成共轭结构的氧化、断裂、分解等破坏，对可见光的吸收减弱。



a) 不同 PVC 含量　　b) 不同热处理温度　　c) 不同热处理时间

图 4 不同 PVC 含量、不同热处理温度及热处理时间下制备的 CDPVC/Ag_3PO_4 的紫外-可见漫反射吸收谱图

Fig. 4 UV-vis diffuse reflectance spectra of CDPVC/Ag_3PO_4 composites with different contents of PVC and heated under different temperatures for different time

2.5 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒荧光光谱分析

不同比例的 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒的荧光光谱图见图 5。由图 5 可以看出，纯 Ag_3PO_4 荧光强度很大，说明纯 Ag_3PO_4 对光的吸收效率很高，但光生电子-空穴复合几率也很大。而不同比例的 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒的荧光强度比纯 Ag_3PO_4 要低，并且随着 PVC 含量的增大，CDPVC/Ag_3PO_4 纳米复合微粒的荧光发射强度逐渐降低。这可能是因为随着 PVC 含量的增大，热处理后 CDPVC 共轭双键增多，对光生电子的转移能力增大，使得 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒产生的光生电子-空穴的复合几率显著减小，因此荧光强度降低。

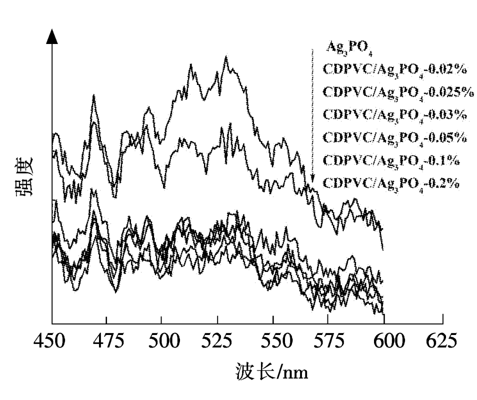


图 5 Ag_3PO_4 与不同比例的 CDPVC/Ag_3PO_4 样品的荧光光谱图

Fig. 5 PL spectra of Ag_3PO_4 and CDPVC/Ag_3PO_4 with different contents of PVC

2.6 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒的可见光催化活性

图 6 为 Ag_3PO_4 及不同条件下制备的 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒对甲基橙的吸附及在可见光照射下对甲基橙的光催化降解结果。由图 6 a)可以看出，

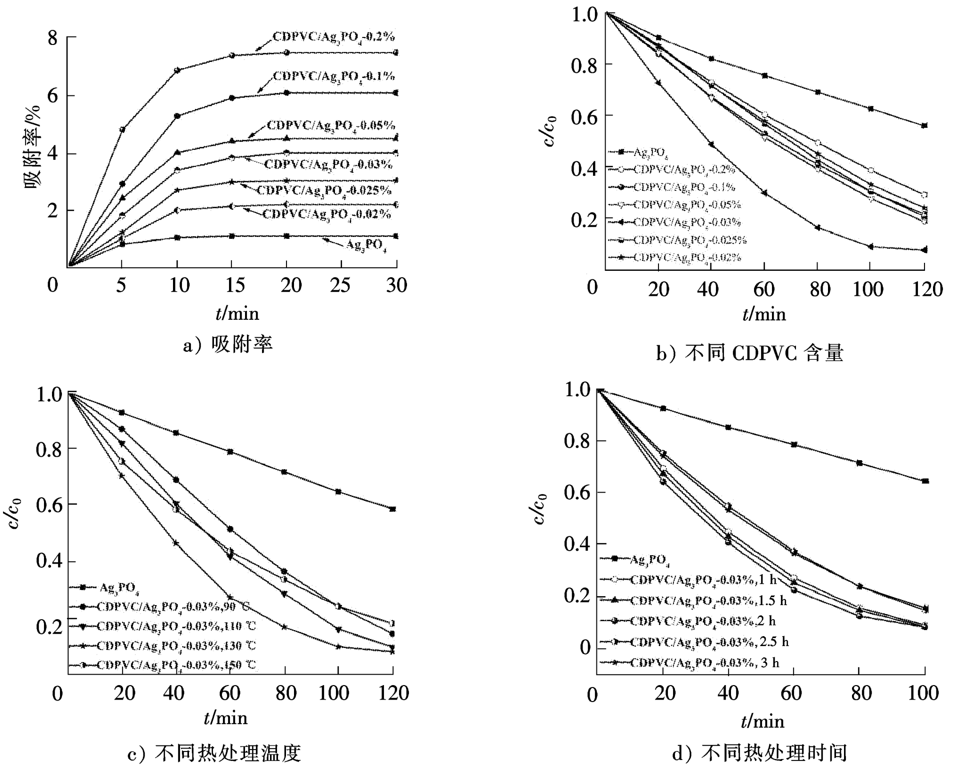


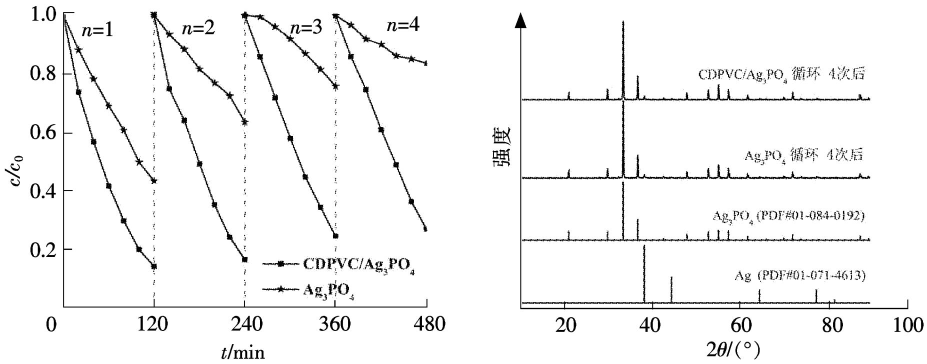
图 6　CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒对甲基橙的吸附率及不同 CDPVC 含量、不同热处理温度、时间制备的 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒光催化下甲基橙浓度 c/c_0 随光降解时间变化图

Fig. 6　Adsorption rate of CDPVC/Ag_3PO_4 composites for MO and the relationship between c/c_0 of MO and photodegradation time in the presence of neat Ag_3PO_4 and CDPVC/Ag_3PO_4 composites with different contents of PVC and heated under different temperatures for different time under visible light irradiation

CDPVC 的复合使得复合微粒对甲基橙的吸附较纯 Ag_3PO_4 提高,这更有利于复合微粒对甲基橙的光催化降解[27]。由图 6 可知,CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒对甲基橙的降解率均明显高于纯 Ag_3PO_4,表明 CDPVC 的共轭结构可以有效提高 Ag_3PO_4 的可见光催化活性。由图 6 还可以看出,随着复合微粒中 CDPVC 含量的增加、热处理温度的提高及时间的延长,复合微粒的光催化活性呈现先增大而后又降低的趋势,当 PVC 含量为 0.03%(质量分数)、130 ℃下热处理 2 h 时,CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒的光催化效果最好。这是因为随着复合微粒中 CDPVC 含量的增加,CDPVC 共轭双键增多,而热处理温度的提高及时间的延长,又有利于 CDPVC 共轭程度的提高,因而复合微粒的光催化活性提高。但 CDPVC 含量过多时,Ag_3PO_4 表面附着的 CDPVC 过厚,反而会影响光生电子-空穴在 CDPVC 与 Ag_3PO_4 之间的迁移;热处理温度过高及时间过长时,会引起共轭结构的氧化、断裂、分解等,造成复合微粒的光催化活性降低。

2.7　CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒的光催化稳定性

将 130 ℃热处理 2 h 的 CDPVC/Ag_3PO_4-0.03%复合微粒在可见光下对甲基橙溶液进行光催化降解循环实验,考察其光催化稳定性,结果如图 7 所示。由图 7 a)可以看出,随着光催化降解循环次数的增加,纯 Ag_3PO_4 的光催化活性衰减比较快,而 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒的可见光催化活性衰减较小。将 CDPVC/Ag_3PO_4-0.03%复合微粒及纯 Ag_3PO_4 循环降解 4 次甲基橙后的 XRD 图谱与磷酸银及单质银的标准卡片对比可以发现,两者在光照下催化降解甲基橙时都有微量的单质银生成,其中纯 Ag_3PO_4 样品中单质银含量为 3.6%(质量分数,下同),复合微粒样品中单质银含量为 2.9%,说明 CDPVC 的复合有利于提高 Ag_3PO_4 的光催化稳定性。这是因为 CDPVC 的共轭结构具有良好的电子输运性,其对光生电子的迁移提高了光生电子-空穴分离效果,从而提高光催化活性,同时使磷酸银表面光生电子密度减小,降低了电子还原银离子为单质银的几率,使得复合微粒光催化的稳定性提高。



a) 循环实验结果 b) XRD 图谱

图7 Ag_3PO_4 和 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒光催化降解甲基橙循环实验结果及循环降解4次甲基橙后的 XRD 图谱

Fig. 7 Cycling runs in photocatalytic degradation of MO in the presence of Ag_3PO_4 and CDPVC/Ag_3PO_4 composites and XRD patterns of Ag_3PO_4 and CDPVC/ Ag_3PO_4 after the 4th cycling in MO solution

2.8 复合微粒光催化活性中心的确定

通过测试乙二胺四乙酸二钠(EDTA,空穴捕捉剂)、二甲基亚砜(DMSO,电子捕捉剂)、叔丁醇(TBA,羟基自由基捕捉剂)对甲基橙可见光催化降解反应的影响,考察了 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒的光催化活性中心,结果如图8所示。由图8可以看出,加入 DMSO 和 TBA 后甲基橙的降解速率几乎不变,而加入 EDTA 后甲基橙的降解速率大幅度减小,说明光生空穴为 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒可见光催化降解甲基橙的主要活性中心。

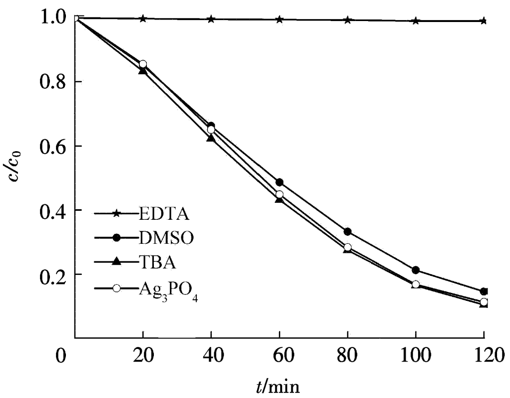


图8 捕捉剂对 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒可见光催化降解甲基橙的影响

Fig. 8 Effects of scavengers on MO photodegradation catalyzed by CDPVC/Ag_3PO_4 composites under visible-light irradiation

3 结 语

以磷酸氢二钠及硝酸银为主要原料,采用离子交换法制备 Ag_3PO_4 微粒,将溶液浸渍法与 PVC 进行复合,再经热处理得到 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒。XRD 及 SEM 结果表明,Ag_3PO_4 为体心立方结构,CDPVC 的复合过程未改变 Ag_3PO_4 晶型结构,但减轻了 Ag_3PO_4 微粒间的聚集。DRS 及 PL 结果表明,CDPVC 的复合使 CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒在可见光区的吸收进一步显著提高,且大幅度降低了光生电子-空穴的复合几率。光催化降解甲基橙的结果表明,CDPVC/Ag_3PO_4 复合微粒具有良好的可见光催化活性和稳定性,其较适宜的制备条件为 PVC 占 Ag_3PO_4 的质量分数为0.03%、热处理温度为130 ℃、热处理时间为2 h。

参考文献/References:

[1] ELAHIFARD M R, RAHIMNEJAD S, HAQHIQHI S, et al. Apatite-coated Ag/AgBr/TiO_2 visible-light photocatalyst for destruction of bacterial[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(31): 9552-9553.

[2] 徐莉,罗青枝,王德松,等. 以梳型聚合物为模板制备介孔 Ag/AgBr/TiO_2 纳米复合材料[J]. 河北科技大学学报,2015, 36(1):23-29.
XU Li, LUO Qingzhi, WANG Desong, et al. Preparation of mesoporous Ag/AgBr/TiO_2 nanocomposites with comb-type polymer as templat[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2015, 36(1): 23-29.

[3] 曹根华,李二杰,王素红. 光催化降解与直接光解玫瑰红废水的机理研究[J]. 河北科技大学学报,2004, 25(4):68-71.
CAO Genhua, LI Erjie, WANG Suhong. Degradation patterns of rose red upon TiO_2/UV or UV[J]. Journal of Hebei University of

Science and Technology, 2004,25(4):68-71.

[4] 井立强,徐自力,孙晓君,等. ZnO 和 TiO_2 粒子的光催化活性及其失活与再生[J]. 催化学报,2003,24(3):175-180.
JING Liqiang, XU Zili, SUN Xiaojun, et al. Photocatalytic activity of ZnO and TiO_2 particles and their deactivation and regeneration [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003,24(3): 175-180.

[5] 韩忠霄,殷蓉,郭立达,等. 聚苯胺改性纳米 TiO_2 的制备及其对含氰废水的降解研究[J]. 河北科技大学学报,2009, 30(2):171-174.
HAN Zhongxiao, YIN Rong, GUO Lida, et al. Preparation of polyaniline modified nanosized TiO_2 photocatalyst and degradation of CN- in wastewater[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2009, 30(2): 171-174.

[6] NEETESH K, VAMSI K K, VIRESH D. In-situ synthesis of Au-CdS plasmonic photocatalyst by continuous spray pyrolysis and its visible light photocatalysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236: 66-74.

[7] YANG X Y, YAN Z Y, JIANG L, et al. Synthesis and photocatalysis of Al doped CdS templated by non-surfactant hypocrellins [J]. Procedia Environmental Sciences, 2013, 18: 572-578.

[8] KANADE K G, BAEG J O, KALE B B, et al. Rose-red color oxynitride $Nb_2Zr_6O_{17-x}N_x$:A visible light photocatalyst to hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32: 4678-4684.

[9] SASAKI R, MAEDA K, KAKO Y, et al. Preparation of calcium tantalum oxynitride from layered oxide precursors to improve photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 128: 72-76.

[10] YI Z,YE J,KIKUGAWA N,et al. An orthophosphate semiconducter with photooxidation properties under visible-light irradation[J]. Nature Materials,2010, 9: 559-564.

[11] 徐秀泉,于小凤,戴杨叶,等. Ag/Ag_3PO_4 的制备及其光催化性能[J]. 石油化工,2012, 41(10):1191-1195.
XU Xiuquan, YU Xiaofeng, DAI Yangye, et al. Preparation of Ag/Ag_3PO_4 and its photocatalytic activity[J]. Petrochemical Technology, 2012, 41(10): 1191-1195.

[12] LIU Y P, FANG L, LU H D, et al. Highly efficient and stable Ag/Ag_3PO_4 plasmonic photocatalyst in visible light[J]. Catal Commun, 2012, 17: 200-204.

[13] ZHANG H C,HUANG H, MING H, et al. Carbon quantum dots/Ag_3PO_4 complex photocatalysts with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22:10501-10506.

[14] AMORNPITOKSUK P, SUWANBOON S. Photocatalytic decolorization of methylene blue dye by Ag_3PO_4-AgX(X=Cl^-, Br^- and I^-) under visible light[J]. Advanced Power Technology, 2014, 25: 1026-1030.

[15] LI Y J, YU L M, LI N, et al. Heterostructures of Ag_3PO_4/TiO_2 mesoporous spheres with highly efficient visible light photocatalytic activity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 450: 246-253.

[16] CAI L, LONG Q Y, YIN C. Synthesis and characterization of high photocatalytic activity and stable Ag_3PO_4/TiO_2 fibers for photocatalytic degradation of black liquor[J]. Applied Surface Science, 2014, 319: 60-67.

[17] ZUO Y H, ZHU L G, YANG X, et al. ZnO nanorod arrays on cubic Ag_3PO_4 microcrystals with enhanced photocatalytic property[J]. Materials Letters, 2015, 159: 325-328.

[18] DONG C, WU K L, LI M R, et al. Synthesis of Ag_3PO_4-ZnO nanorod composites with high visible-light photocatalytic activity[J]. Catal Commun, 2014, 46: 32-35.

[19] ZHANG L L, ZHANG H C, HUANG H, et al. Ag_3PO_4/SnO_2 semiconductor nanocomposites with enhanced photocatalytic activity and stability[J]. New Journal of Chemistry,2012, 36:1541-1544.

[20] TANG J T, GONG W, CAI T J, et al. Novel visible light responsive Ag/(Ag_2S/Ag_3PO_4) photocatalysts: Synergistic effect between Ag and Ag_2S for their enhanced photocatalytic activity[J]. RSC Advances, 2013, 3(8): 2543-2547.

[21] LIANG Q H, YAO S, MA W J, et al. Enhanced photocatalytic activity and structural stability by hybridizing Ag_3PO_4 nanosoheres with grapheme oxide sheets[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14: 15657-15665.

[22] WANG C, CAO M H, WANG P F, et al. Preparation of a magnetic graphene oxide-Ag_3PO_4 composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45: 1080-1086.

[23] LUO Q, WANG X, WANG D, et al. TiO_2/cyclized polyacrylonitrile hybridized nanocomposite: An efficient visible-light photocatalyst prepared by a facile "in situ" approach [J]. Materials Science and Engineering: B, 2015, 199: 96-104.

[24] LI X C, JIANG G G, HE G H, et al. Preparation of porous PPy-TiO_2 composites: Improved visible light photoactivity and the mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236: 480-489.

[25] ESKIZEYBEK V, SAR F, GULCE H, et al. Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 199/200:197-206.

[26] AHMED F, KUMAR S, ARSHI N, et al. Preparation and characterizations of polyaniline(PANI)/ZnO nanocomposites film using solution casting method [J]. Thin Solid Films, 2011, 519: 8375-8378.

[27] XU T, CAI Y, O'SHEA K E. Adsorption and photocatalyzed oxidation of methylated arsenic species in TiO_2 suspensions[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41: 5471-5477.