第37卷第5期 河北科技大学学报 Vol. 37, No. 5
2016年10月 Journal of Hebei University of Science and Technology Oct. 2016

文章编号:1008-1542(2016)05-0464-07 doi:10.7535/hbkd.2016yx05006

微量PVA衍生物改性纳米二氧化钛的可见光催化性能

施　乐,石亚欣,罗青枝,殷　蓉,李雪艳,安　静,王德松

(河北科技大学理学院,河北石家庄　050018)

摘　要:为研究纳米复合材料的可见光催化活性和催化稳定性,用简易方法制备了具有共轭结构的聚乙烯醇衍生物(DPVA)改性的TiO_2基可见光催化剂,采用X射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外可见漫反射光谱(DRS)和X射线光电子能谱(XPS)等对DPVA/TiO_2纳米复合材料进行了系统的分析与表征。以罗丹明B为模型污染物,通过跟踪该类纳米复合材料存在条件下罗丹明B的可见光降解反应,考察可见光催化活性和稳定性。结果表明:微量的共轭聚合物DPVA附着在纳米TiO_2表面,没有影响其晶型和晶粒尺寸,但显著提高了纳米复合材料的可见光吸收能力和可见光催化活性;当PVA与TiO_2的质量比为1∶200时,复合微粒表现出最好的可见光催化活性;该类纳米复合材料具有较好的可见光催化稳定性;在该类可见光催化降解罗丹明B的反应体系中,催化活性中心主要为纳米复合材料内的光生空穴。

关键词:催化化学;光催化剂;聚乙烯醇;二氧化钛;共轭聚合物;可见光催化

中图分类号:O649.4　　**文献标志码**:A

Visible-light photocatalytic performances of TiO_2 nanoparticles modified by trace derivatives of PVA

SHI Le, SHI Yaxin, LUO Qingzhi, YIN Rong, LI Xueyan, AN Jing, WANG Desong

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

Abstract: In order to study the visible-light photocatalytic activity and catalysis stability of nanocomposites, a TiO_2-based visible-light photocatalyst is prepared by surface-modification of TiO_2 nanoparticles using trace conjugated derivatives from polyvinyl alcohol (DPVA) via a facile method. The obtained DPVA/TiO_2 nanocomposites are characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared Spectra (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), UV-vis diffuse reflection spectroscopy (DRS), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). With Rhodamine B (RhB) as a model pollutant, the visible-light photocatalytic activity and stability of DPVA/TiO_2 nanocomposites are investigated by evaluating the RhB decomposition under visible light irradiation. The results reveal that the trace conjugated polymers on the TiO_2 surface doesn't change the crystalline and crystal size of TiO_2 nanoparticles, but significantly enhances their visible-light absorbance and visible-light photocatalytic activity. The nanocomposite with the PVA and TiO_2 mass ratio of 1∶200 exhibits the highest visible-light photocat-

收稿日期:2016-03-04;修回日期:2016-04-29;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:施　乐(1991—),男,河北石家庄人,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:王德松教授。E-mail:wangdesong@hebust.edu.cn

施　乐,石亚欣,罗青枝,等.微量PVA衍生物改性纳米二氧化钛的可见光催化性能[J].河北科技大学学报,2016,37(5):464-470.

SHI Le,SHI Yaxin,LUO Qingzhi,et al. Visible-light photocatalytic performances of TiO_2 nanoparticles modified by trace derivatives of PVA[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology,2016,37(5):464-470.

alytic activity. The investigated nanocomposites exhibit well visible-light photoctatalytic stability. The photogenerated holes are thought as the main active species for the RhB photodegradation in the presence of the DPVA/TiO_2 nanocomposites.

Keywords: catalytic chemistry; photocatalyst; polyvinyl alcohol; TiO_2; conjugated polymer; visible-light photocatalysis

制备具有高量子效率和催化性能的光催化剂是材料研究领域的主要内容之一。在过去数十年里，许多无机材料，如氧化物[1-5]、硫化物[6-8]和氮氧化物[9-10]等，作为光催化剂已经被应用于紫外或可见光照射下的制氢和环境净化。1972 年，FUJISHIMA 等[11]首次发现 TiO_2 能在紫外光照射下分解水制氢，从此半导体光催化剂引起国内外科学家的广泛关注[12-14]。然而，TiO_2 较大的禁带宽度(3.2 eV)使其只能利用太阳光中仅占 4%的紫外光部分，不能充分利用可见光；另外，TiO_2 内光生电子/空穴容易复合，导致其光催化效率较低，这些缺点限制了光催化剂 TiO_2 的实际应用。

共轭聚合物具有强的供电子和优良的空穴传输性能。共轭聚合物与半导体(如 TiO_2[15]，CdS[16-17]，Ag_3PO_4[18]等)复合，既可使复合材料的光谱响应范围拓宽到可见光区，又能提高半导体光催化剂内光生电子/空穴的分离效率，从而使共轭聚合物与半导体的复合材料表现出优良的可见光催化剂性能[19-21]。至今，用于制备这类可见光催化剂的共轭聚合物主要为聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等，但聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩不仅价格昂贵，而且加工性较差，这些缺点限制了共轭聚合物/半导体复合材料作为光催化剂的实际应用。因此，采用价格低廉、容易加工的普通聚合物制备高效可见光催化剂是目前重要的研究方向。

聚乙烯醇(PVA)是一种普通的水溶性聚合物，广泛用于纺织、印染、涂料、黏合剂等领域。在浓硫酸的作用下，PVA 容易脱水形成具有共轭结构的聚合物。图 1 为 PVA 在浓硫酸存在下的脱水反应示意图。具有共轭结构的 PVA 衍生物(DPVA)与纳米 TiO_2 复合，可以制备 TiO_2 基可见光催化剂。基于以上分析，本文采用吸附法将 PVA 吸附到纳米 TiO_2 表面，经过干燥、浓硫酸脱水处理制备 DPVA/TiO_2 纳米复合材料，考察这类纳米复合材料的可见光催化活性和催化稳定性。

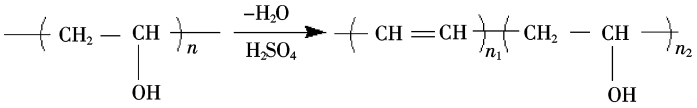


图 1　PVA 脱水反应示意图

Fig. 1　Dehydration reaction of PVA

1　实验部分

1.1　原料

聚乙烯醇 PVA(聚合度为 1 700，醇解度为 88%)；商品纳米 TiO_2(分析纯，北京安特普纳科贸有限公司提供)；浓硫酸(体积分数为 98%)；实验中所用水均为去离子水。

1.2　DPVA/TiO_2 纳米复合材料的制备

将 1.00 g 商品 TiO_2 置于 150 mL 烧杯中，加入一定量的聚乙烯醇水溶液，超声处理后静置吸附 3 h，然后进行抽滤，将滤饼于 60 ℃干燥，干燥后的样品经研磨后得到 PVA/TiO_2 纳米复合材料。

把一定量的 PVA/TiO_2 纳米复合材料置于 50 mL 烧杯中，按 m(样品)∶m(浓硫酸)=1∶10 的比例加入 98%(体积分数，下同)的浓硫酸，进行 10 min 的脱水处理；然后快速加水稀释并抽滤、洗涤若干次，以去除残留硫酸；最后经过抽滤、60 ℃干燥、研磨得到 DPVA/TiO_2 纳米复合材料。改变 PVA 的加入量(PVA 对 TiO_2 的质量比分别为 1∶50，1∶100，1∶200 和 1∶500)制备了不同比例的 DPVA/TiO_2 纳米复合材料，分别记为 DPVA/TiO_2(1∶50)，DPVA/TiO_2(1∶100)，DPVA/TiO_2(1∶200)和 DPVA/TiO_2(1∶500)。

1.3　材料表征

采用 D/max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD，Rigaku Co.，Japan)，分析 DPVA/TiO_2 纳米复合材料的晶型结构和晶粒尺寸；采用 IR Prestige-21 型分光光度计(Shimadzu Co.，Japan)，测定样品的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)；采用 Hitachi S-4800-I 扫描电子显微镜(SEM)，在 10 kV 加速电压下研究 DPVA/TiO_2 纳米复合材料的形貌结构；采用配有一个积分球的紫外-可见光分光光度仪(SHIMADZU-2550)，研究催化剂的紫

外可见漫反射光谱(DRS);用配有单色光 Al-Kα 的 PHI 5000C ESCA 型扫描能谱微探针仪器,测定 DPVA/TiO_2 纳米复合材料的 X 射线光电子能谱(XPS)。

1.4 可见光催化实验

在可见光照射下,通过对罗丹明 B 的降解反应测定 DPVA/TiO_2 纳米复合材料的可见光催化活性,如图 2 所示,用带有 400 nm 滤光片的 300 W 碘钨灯(Philips Electronics N. V. Netherlands)作为光源。在每一个实验中,取 0.050 g 的光催化剂样品,加入到 100 g 质量浓度为 4 mg/L的罗丹明 B 溶液中。光照前,在黑暗中磁力搅拌悬浮液 1 h,使其达到吸附-脱附平衡。然后开始光照,并在一定的光照时间间隔内取一定量(约 7 mL)的悬浮液,通过离心分离去除光催化剂颗粒,用紫外-可见分光光度计在 554 nm 波长处测定其吸光度。对照罗丹明 B 的标准曲线即可得到不同光照时间罗丹明 B 的质量浓度,进而计算得到罗丹明 B 的光催化降解率。

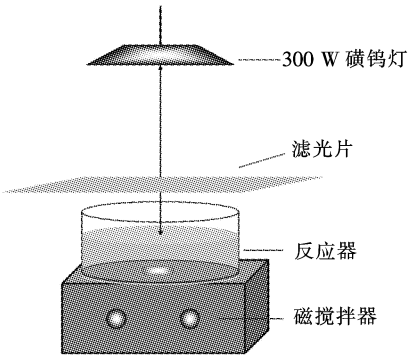


图 2 光催化反应装置

Fig. 2 Photocatalytic reaction device

为了解所制光催化剂的稳定性,对所研究的纳米复合材料进行了 7 次循环实验。按照上述实验步骤进行光催化,并在每次光催化结束后,通过抽滤收集光催化剂粉末,用于下一次光催化实验。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 3 为商品纳米 TiO_2 和 DPVA/TiO_2(1∶200)的 XRD 图谱。纯 TiO_2 的 XRD 结果表明,在 25.4°,37.9°,48.1°,54.0°,55.2°和 62.8°的特征峰分别对应的是锐钛矿相二氧化钛的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)和(204)晶面;27.4°处吸收峰对应金红石相 TiO_2 的最大特征峰。以上结果表明,所用纳米 TiO_2 是以锐钛矿相为主、锐钛矿相/金红石相混晶的纳米 TiO_2。与纯 TiO_2 相比,DPVA/TiO_2(1∶200)的 XRD 图谱没有出现新的特征吸收峰,表明 DPVA 的存在没有导致 TiO_2 的晶型变化。

采用谢乐公式 $d=K\lambda/(\beta\cos\theta)$,计算出纯 TiO_2 和 DPVA/TiO_2(1∶200)纳米复合材料的晶粒尺寸分别为 21.2 nm 和 20.7 nm。

2.2 FT-IR 表征

图 4 为商品纳米 TiO_2 和 DPVA/TiO_2(1∶50)的红外光谱图。可以看出,在所考察样品的红外光谱图中,处于 500～800 cm^{-1}的宽峰对应的是 TiO_2 的 Ti—O 弯曲振动。在 DPVA/TiO_2 纳米复合微粒红外光谱图的 1 630 cm^{-1}附近出现一个小的吸收峰,该吸收峰属于 C═C 的特征峰,表明浓硫酸处理 PVA 形成了含 C═C 的共轭结构。

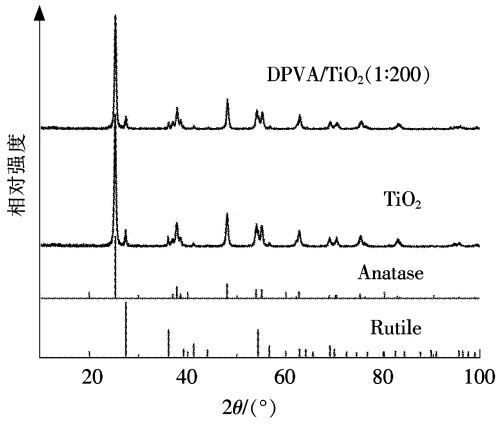


图 3 纯 TiO_2 与 DPVA/TiO_2(1∶200)的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD of TiO_2 and DPVA/TiO_2(1∶200)

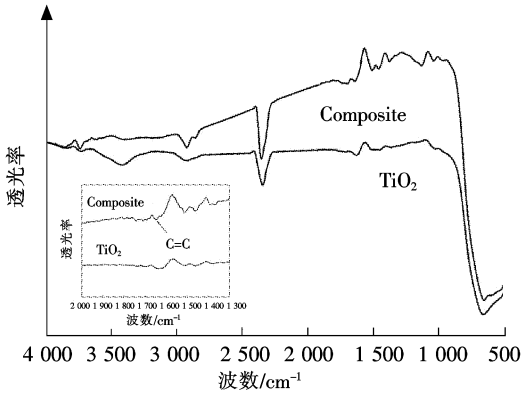
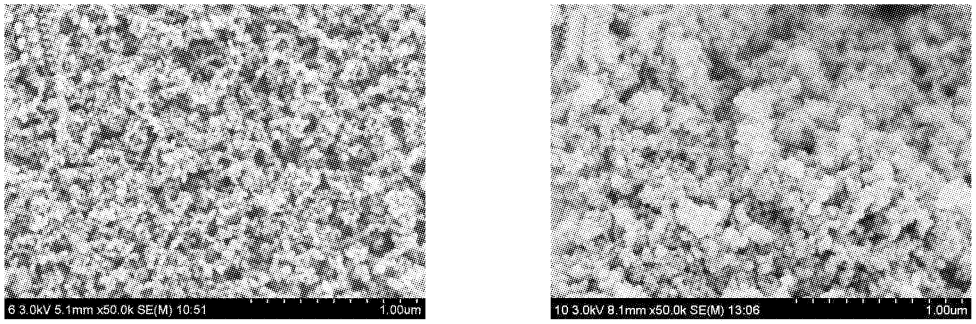


图 4 TiO_2 与 DPVA/TiO_2(1∶50)纳米复合微粒的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of TiO_2 and DPVA/TiO_2(1∶50)

2.3　SEM 表征

图 5 为纯 TiO_2 和 DPVA/TiO_2(1∶100)的 SEM 照片。由 SEM 照片可以看出：纯 TiO_2 的表面较光滑，颗粒分散比较均匀；而 DPVA/TiO_2 纳米复合材料的表面较粗糙，颗粒间略有团聚。这表明微量 DPVA 的引入改变了 TiO_2 的表面形貌，促进了纳米 TiO_2 微粒的团聚倾向。



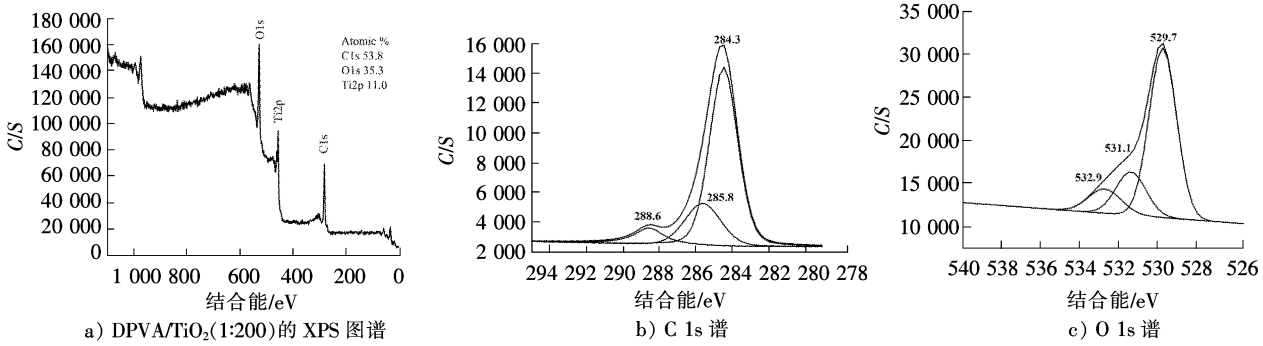
a) 纯 TiO_2　　b) DPVA/TiO_2(1:100)

图 5　SEM 图

Fig. 5　SEM images

2.4　XPS 分析

X 射线光电子能谱(XPS)用于测定所研究光催化剂的化学组成和各种元素呈现在其中的价态。图 6 a)为 DPVA/TiO_2(1∶200)的 XPS 图谱。可以看出，XPS 中 3 个特征吸收峰分别来自于 C 1s，O 1s 和 Ti 2p，表明 DPVA/TiO_2 纳米复合材料中含有碳元素、氧元素和钛元素。C 1s 的 XPS 吸收峰可以分解为 3 个特征峰，其结合能分别为 284.6，285.8，288.6 eV(见图 6 b))。284.6 eV 处的特征峰源于 C—C，C═C 或环境元素碳；285.8 eV 和 288.6 eV 处的特征峰分别源于 C—O 和 C═O。O 1s 的 XPS 吸收峰可以分解为 3 个特征峰，其结合能分别为 529.7，531.1，532.9 eV(见图 6 c))。529.7 eV 处的特征峰源于 Ti—O 键，531.1 eV 和 532.9 eV 处的特征峰可能源于 C═O 和 C—O。



a) DPVA/TiO_2(1:200)的 XPS 图谱　　b) C 1s 谱　　c) O 1s 谱

图 6　DPVA/TiO_2(1∶200)的 XPS 图谱、C 1s 谱和 O 1s 谱

Fig. 6　XPS spectra of DPVA/TiO_2(1∶200), C 1s and O 1s

2.5　DRS 分析

图 7 为纯 TiO_2 和不同化学组成的 DPVA/TiO_2 纳米复合材料的 DRS 图谱。可以看出，纯 TiO_2 在可见光范围内几乎没有吸光能力，但是微量 DPVA 显著提高了纳米复合材料的可见光吸收能力，且随着 DPVA 含量的增大，纳米复合材料的可见光吸收能力进一步提高。可见光吸收能力的提高，有利于纳米复合材料可见光催化活性的提高。

2.6　可见光催化活性

通过对可见光照射下罗丹明 B 的降解反应，考察纯 TiO_2 和 DPVA/TiO_2 纳米复合材料的光催化活性。表 1 列出了不同化学组成 DPVA/TiO_2 复合微粒对罗丹明 B 的吸附率，结果表明微量 DPVA 的存在略微增大了复合微粒对罗丹明 B 的吸附能力。

表1 $DPVA/TiO_2$ 复合微粒对RhB的吸附率

Tab. 1 RhB adsorption rate of $DPVA/TiO_2$ nanocomposites

样品	纯 TiO_2	$DPVA/TiO_2$(1∶500)	$DPVA/TiO_2$(1∶200)	$DPVA/TiO_2$(1∶100)
吸附率/%	8.8	9.6	13.0	14.8

图8为光催化剂存在条件下罗丹明B光降解率随光照时间的变化情况。可以看出，在可见光照射下，纯 TiO_2 催化降解罗丹明B的程度很低，光照60 min时仅有29%的罗丹明B发生了光降解。在 TiO_2 表面引入微量的DPVA(DPVA与 TiO_2 质量比为1∶500)，明显提高了罗丹明B在可见光照射下的光分解程度，表明 $DPVA/TiO_2$ 纳米复合材料具有较高的可见光催化活性。随着DPVA含量的增大，$DPVA/TiO_2$ 纳米复合材料的可见光催化活性先增大后减小，当DPVA与 TiO_2 质量比为1∶200时复合材料表现出最大的可见光催化活性。

采用循环实验考察 $DPVA/TiO_2$ 纳米复合材料的可见光催化稳定性。图9为 $DPVA/TiO_2$(1∶200)光催化降解罗丹明B的循环实验结果。由图9可以看出，经过7次循环实验后，罗丹明B的可见光催化降解率变化不大，表明所研究的 $DPVA/TiO_2$ 纳米复合材料的可见光催化活性比较稳定。

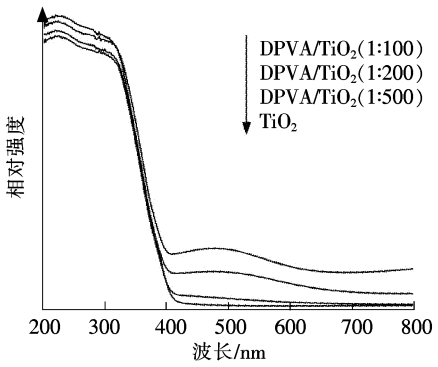


图7 TiO_2 和 $DPVA/TiO_2$ 纳米复合材料的UV-vis漫反射图

Fig. 7 UV-vis diffuse reflectance spectra of pure TiO_2 and $DPVA/TiO_2$ nanocomposites with different compositions

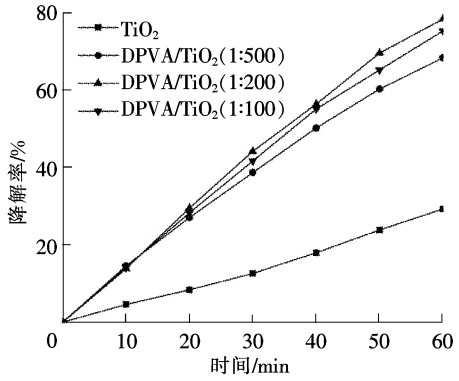


图8 纯 TiO_2 和 $DPVA/TiO_2$ 纳米复合材料对罗丹明B可见光降解反应的影响

Fig. 8 Effects of pure TiO_2 and $DPVA/TiO_2$ nanocomposites on RhB photodegradation under visible light irradiation

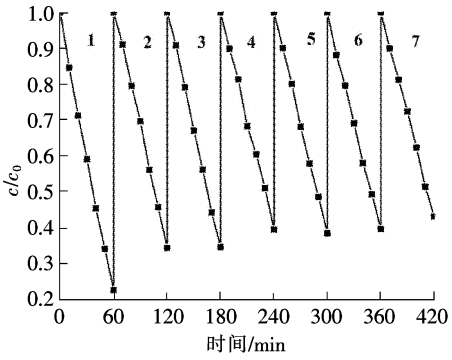


图9 循环次数对 $DPVA/TiO_2$(1∶200)可见光催化降解罗丹明B的影响

Fig. 9 Effect of cycle numbers on RhB photodegradation in the presence of $DPVA/TiO_2$ (1∶200)

2.7 捕捉剂实验与光催化机理

以乙二胺四乙酸二钠(EDTA)为空穴捕捉剂，二甲基亚砜(DMSO)为电子捕捉剂，叔丁醇(TBA)为羟基自由基捕捉剂，考察 $DPVA/TiO_2$(1∶200)存在条件下这些捕捉剂对罗丹明B可见光催化降解反应的影响，见图10。

由图10可以看出，加入DMSO和TBA后罗丹明B的光降解率略有减小，而加入EDTA后罗丹明B的光降解率显著下降，表明在所研究的反应体系中光生空穴为罗丹明B可见光催化降解的主要活性中心。

根据捕捉剂实验结果以及DPVA和 TiO_2 的性质，可以推测出 $DPVA/TiO_2$ 纳米复合材料的可见光催化机理(见图11)。由于较大的禁带宽度，普通纳米 TiO_2 对可见光的吸收能力很低，形成光生电子/空穴对的

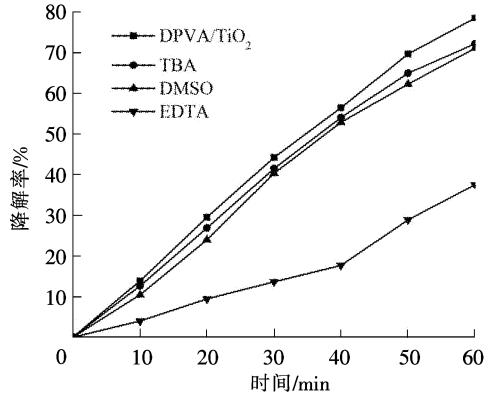


图 10　捕捉剂对罗丹明 B 可见光催化降解的影响

Fig. 10　Effects of carriers trapping agents on RhB photodegradation under visible light irradiation

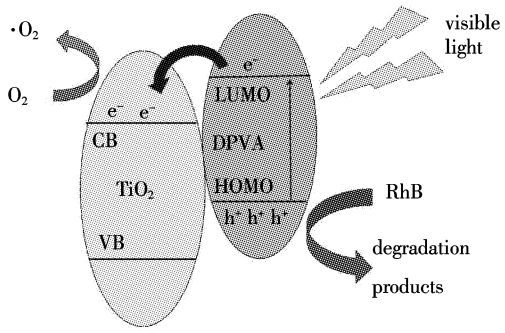


图 11　光催化反应机理图

Fig. 11　Schematic description of photocatalytic mechanism of DPVA/TiO_2 photocatalyst under visible light irradiation

几率很低，因此其可见光催化活性较差。在可见光作用下，具有共轭结构的聚合物容易吸收可见光，使最高占有分子轨道(HOMO)中的电子跃迁到最低未占分子轨道(LUMO)，形成光生电子/空穴对。共轭聚合物中的光生电子可以与附近的氧分子反应生成超氧离子自由基($\cdot O_2^-$)，$\cdot O_2^-$ 和光生空穴可以分解罗丹明 B 分子，导致罗丹明 B 溶液脱色。由于共轭聚合物中的光生电子能够转移到 TiO_2 的导带中，有效提高了共轭聚合物中光生电子/空穴对的分离效率，因此 DPVA/TiO_2 纳米复合材料的可见光催化活性显著提高。DPVA/TiO_2 纳米复合材料可见光催化降解罗丹明 B 的主要反应如下：

$$DPVA/TiO_2 + h\nu \rightarrow DPVA^*/TiO_2,$$

$$DPVA^*/TiO_2 \rightarrow DPVA\ (h^+h^+/e^-e^-)/TiO_2,$$

$$DPVA\ (h^+h^+/e^-e^-)/TiO_2 \rightarrow DPVA(h^+h^+/e^-)/TiO_2(e^-),$$

$$e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^-,$$

$$\cdot O_2^- + RhB \rightarrow 降解产物,$$

$$h^+ + RhB \rightarrow 降解产物。$$

3　结　论

通过物理吸附法制备 PVA/TiO_2 纳米复合材料，采用浓硫酸处理该纳米复合材料，得到表面附着微量共轭聚合物的 DPVA/TiO_2 纳米复合材料。共轭聚合物 DPVA 没有影响 TiO_2 的晶型和晶粒尺寸，但显著提高了纳米复合材料的可见光吸收能力和可见光催化活性；随着 DPVA 含量的增大，DPVA/TiO_2 纳米复合材料的可见光催化活性先增大后减小，DPVA/TiO_2(1∶200)表现出最大的可见光催化活性。循环实验结果表明，该纳米复合材料具有较好的可见光催化稳定性；捕捉剂实验结果表明，该纳米复合材料可见光催化降解 RhB 的主要活性中心为光生空穴。将普通聚合物 PVA 和纳米 TiO_2 复合，可以制备价格低廉的可见光催化剂。

参考文献/References：

[1]　王虎，谢娟，段明. 特殊形貌的 ZnO 晶体：水热法生长及光催化性能[J]. 无机化学学报，2011，27(2)：321-326.
WANG Hu，XIE Juan，DUAN Ming. ZnO crystals of special morphologies：Preparation by hydrothermal method and photocatalytic properties[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry，2011，27(2)：321-326.

[2]　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.

[3]　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.

[4] 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.

[5] 刘莹,杨毅华,刘守信. 提高 TiO_2 光催化处理废水效率的研究进展[J]. 河北科技大学学报,2014, 35(1):58-63.
LIU Ying, YANG Yihua, LIU Shouxin. Ways to enhance the efficiency of TiO_2-photocatalytic in wastewater treatment and the research progress[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2014, 35(1): 58-63.

[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 Xiaoyun, YAN Zhiying, JIANG Liang, et al. Synthesis and photocatalysis of Al doped CdS templated by non-surfactant hypocrellins[J]. Procedia Environmental Sciences, 2013, 18: 572-578.

[8] WANG Desong, XU Zexuan, LUO Qingzhi, et al. Preparation and visible-light photocatalytic performances of g-C_3N_4 surface hybridized with a small amount of CdS nanoparticles[J]. Journal of Materials Science, 2015, 51: 893-902.

[9] KANADE K G, BAEG J O, KALE B B, et al. Rose-red color oxynitride Nb2Zr6O17-xNx: A visible light photocatalyst to hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32: 4678-4684.

[10] 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.

[11] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of wrater at a semiconduct or electode[J]. Nature, 1972, 238 (5358): 37-38.

[12] 王彦红,王德松,李雪艳,等. 溶胶凝胶法制备纳米 TiO_2 及其光催化活性的研究[J]. 河北科技大学学报,2007, 28(3):202-205.
WANG Yanhong, WANG Desong, LI Xueyan, et al. Study on photocatalytic activity of nano-TiO_2 prepared by sol-gel method[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2007, 28(3): 202-205.

[13] 张鑫鑫,徐莉,李磊,等. 微量 Ag_3PO_4 改性 g-C_3N_4 的可见光催化活性研究[J]. 河北科技大学学报,2015,36(3):255-262.
ZHANG Xinxin, XU Li, LI Lei,et al. Study on visible-light photocatalytic activity of g-C_3N_4 modified by trace Ag_3PO_4[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology,2015,36(3):255-262.

[14] 徐莉,罗青枝,王德松,等. 以梳形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 template[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2015, 36(1): 23-29.

[15] 王晓静,王琳,罗青枝,等. 环化聚丙烯腈/TiO_2 纳米复合材料的制备及可见光催化活性[J]. 河北科技大学学报,2015, 36(5):487-493.
WANG Xiaojing, WANG Lin, LUO Qingzhi, et al. Preparation and visible-light photocatalytic performances of cyclized polyacrylonitrile/TiO_2 nanocomposites[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2015, 36(5):487-493.

[16] 韩婧,杨其燕,施利毅,等. 纳米 ZnO/聚醋酸乙烯酯复合薄膜的光催化性能研究[J]. 化学通报, 2006,69(4): 591-595.
HAN Jing,YANG Qiyan,SHI Liyi,et al. Study on the photocatalytic properties of composite thin film based on nanometer ZnO/PVAc [J]. Chemistry Online, 2006,69(4): 591-595.

[17] WANG Desong, BAO Cai, LUO Qingzhi, et al. Improved visible-light photocatalytic activity and anti-photocorrosion of CdS nanoparticles surface-modified by conjugated derivatives from polyvinyl chloride[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 35(1): 58-63.

[18] LI Xueyan ZHENG Renjie, LUO Qingzhi, et al. Cyclized polyacrynitrile modified Ag_3PO_4 photocatalysts with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation[J]. Applied Surface Science, 2015, 356: 941-950.

[19] 高海霞,程国峰,成荣明,等. 基于纳米 ZnO/聚氯乙烯的复合材料光催化性能研究[J]. 无机化学学报, 2006, 22(5):872-876.
GAO Haixia,CHENG Guofeng,CHENG Rongming,et al. Photocatalytic property of composite of nanometer ZNO/PVC[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(5): 872-876.

[20] 敏世雄,王芳. TiO_2 共轭高分子纳米复合材料的制备及光催化性能研究[J]. 化学通报, 2008, 71(4):536-545.
MIN Shixiong, WANG Fang. Synthesis and photocatalytic properties of nanometer TiO_2/conjugated polymer complex materials[J]. Chemistry Online, 2008, 71(4):536-545.

[21] SONG Yuanqing, ZHANG Jianling, YANG Haigang, et al. Preparation and visible light-induced photo-catalytic activity of HPVA/TiO_2 composite loaded on glass via sol-gel method[J]. Applied Surface Science, 2014, 292: 978-985.