

以海藻酸钠为基体的 Ag/AgBr/TiO₂ 整体式光催化剂的高效制备及其光催化性能

童 琴¹, 董亚梅¹, 严 良¹, 何丹农^{1,2}

(1. 纳米技术及应用国家工程研究中心, 上海 200241; 2. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要: 以海藻酸钠为基体制备出尺寸均一的整体式光催化剂 SA-Ag/AgBr/TiO₂, 通过 SEM、TEM、HRTEM、XPS、FT-IR 以及 BET 等手段对产物形貌、结构、比表面积和光学性质进行表征, 并测定了其对罗丹明 B(RhB)溶液的光催化性能。结果表明, 整体式光催化剂 SA12-Ag/AgBr/TiO₂(Ag/AgBr/TiO₂ 催化剂的质量分数为 12%)的结构稳定, 且具有良好的光催化活性, 即在紫外光照 60 min 内, RhB 溶液降解完全, 在可见光照 120 min 下 RhB 的降解率可达到 54.1%, 且在 5 次重复试验中仍保持 96% 以上的催化活性, 稳定性良好。这种整体式光催化剂有效解决了粉体材料难回收、二次污染和固定化后光催化效率低等问题。

关 键 词: 海藻酸钠; Ag/AgBr/TiO₂ 复合光催化剂; 整体式光催化剂; 可见光

中图分类号: O643 文献标识码: A

High-efficient Synthesis and Photocatalytic Properties of Ag/AgBr/TiO₂ Monolithic Photocatalysts Using Sodium Alginate as Substrate

TONG Qin¹, DONG Ya-Mei¹, YAN Liang¹, HE Dan-Nong^{1,2}

(1. National Engineering Research Center for Nanotechnology, Shanghai 200241, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: SA-Ag/AgBr/TiO₂ monolithic photocatalysts with uniform particle size distribution was synthesized by using sodium alginate as a substrate. Its structure and morphology were characterized by XRD, XPS, SEM, TEM, and HRTEM. The optical properties and the surface area of the SA-Ag/AgBr/TiO₂ monolithic photocatalysts were characterized by FT-IR and BET. The as-prepared photocatalyst with good stability exhibited enhanced photocatalytic performance for degradation of RhB solution under both UV and visible light. The SA-Ag/AgBr/TiO₂ monolithic photocatalyst with 12wt% Ag/AgBr/TiO₂ display optimum properties *i.e.* about 100% degradation rate for the RhB solution for 60 min under UV irradiation and 54.1% degradation rate for the RhB solution under visible light irradiation for 120 min. Besides, after 5 cycles, the RhB degradation rate still keeps higher than 96%, showing an excellent reusability of the photocatalysts. The as-prepared SA-Ag/AgBr/TiO₂ monolithic photocatalysts may effectively solve the problems including photocatalytic activity, secondary pollution and photocatalyst recycling.

Key words: sodium alginate; Ag/AgBr/TiO₂ photocatalyst; monolithic photocatalysts; visible light

收稿日期: 2016-08-29; 收到修改稿日期: 2016-11-03

基金项目: 国家重大科学研究计划(2015CB931902); 上海市青年科技启明星计划(B类)(16QB1402200)

National Basic Research Program of China (2015CB931902); Shanghai Science and Technology Development Funds (16QB1402200)

作者简介: 童 琴(1986-), 女, 硕士研究生. E-mail: tongqin_7557@163.com

通讯作者: 何丹农, 教授. E-mail: hdn_nercn@163.com

AgBr 的禁带宽度为 2.6 eV, 是一种具有很强光敏性的无机半导体材料, 能够在可见光下表现出很高的光响应能力, 利用这个特性, 将其与 TiO_2 复合, 可以将 TiO_2 的响应光谱拓展到可见光范围, 从而提高 TiO_2 对太阳光的利用效率, 这也为实际应用提供了可能性^[1-3]。现有的光催化剂材料大多以悬浮态存在, 虽然具有较高的降解效率, 但是反应后催化剂回收困难, 不仅影响出水水质, 而且随着反应的连续循环, 需要不断地补充催化剂, 导致处理成本的增加。为了解决这个问题, 很多研究者力图将催化剂粉末固定化在其他基底材料上, 以便解决催化剂回收难和易流失等问题, 降低成本, 这对实际生产中大规模应用和推广具有重大意义。目前国内外有关光催化剂粉末的固定化载体及方法有很多, 常见的用于固定化的材料有钛板^[4]、高分子聚合物^[5]、玻璃纤维网^[6]、分子筛^[7]、陶瓷^[8]、纤维素^[9]以及粘土^[10]等, 采用溶胶-凝胶法^[11]、溅射法^[12]、电沉积法^[13]和粘结剂法^[14]等, 不仅可以解决催化剂分离回收问题, 还可以克服催化剂粉末稳定性差和易中毒的缺点, 并且适用于活性组分和载体的各种功能的组合来设计催化反应器, 有利于大规模的水处理。例如, Kim 等^[15]曾将 TiO_2 光催化剂用硅胶固定; Radeka 等^[16]将介孔 TiO_2 材料涂覆在粘土瓦片的表面上, 并在紫外光下降解对氯苯甲酸。近年来, 智能型水凝胶因其独特的物理结构和性质在纳米粒子载体领域中逐步得到研究者的重视。杨娜等^[17]采用掺杂法制备具有光催化性能的聚(N-异丙基丙烯酰胺)/纳米 TiO_2 温敏复合凝胶, 利用凝胶的温敏性有效提高了对活性蓝 X-BR 的降解率, 并改善了纳米 TiO_2 的可回收性。Haraguchi 等^[18]以 N-异丙基丙烯酰胺为单体, 以粘土作为物理交联剂, 通过原位自由基聚合制备出新型聚 N-异丙基丙烯酰胺/粘土纳米利水凝胶, 表现出良好的强度和韧性。如果将光催化性能较好的纳米 TiO_2 基光催化粉末固定于具有优异物理和化学性质的水凝胶中, 可以有效解决纳米催化剂粉末的回收问题, 同时凝胶的孔结构降低了其凝胶对纳米光催化剂的催化性能的阻碍作用, 实现两种材料的性能互补。

本工作针对粉末状光催化剂回收困难和负载型催化剂催化活性的问题, 采用水凝胶法制备整体型光催化剂, 即以海藻酸钠为基体制备的 SA 系列整体式光催化剂, 通过对其进行 XRD、SEM、XPS、FT-IR、BET 等表征及对 RhB 水溶液的光催化降解实验, 系统研究了 SA 系列整体式光催化剂的光催化性能。

1 实验方法

1.1 Ag/AgBr/ TiO_2 光催化剂的制备

称取 6.0 g F123(聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物)加入到 60 mL 无水乙醇中, 溶解后加入 7.0 mL 钛酸四丁酯, 搅拌 1 h。然后缓慢滴加 30 mL 去离子水, 使钛酸四丁酯充分水解。反应完毕后, 将该混合物转移至水热釜中, 反应 24 h, 控温 150℃。用去离子水和无水乙醇清洗沉淀数次, 干燥研磨后在 350℃煅烧 4 h, 即可得到白色的介孔 TiO_2 纳米光催化剂。

将盛有 0.4 g 介孔纳米 TiO_2 光催化剂、CTAB 和 200 mL 去离子水的反应器置于超声器中, 超声 15 min 后再搅拌 30 min, 使其混合均匀。再称取与 CTAB 相应质量的 AgNO_3 加入到该混合溶液中, 搅拌 30 min, 混合均匀后转移至水热釜中, 反应 12 h, 控温 150℃。用去离子水和无水乙醇清洗若干次后, 60℃干燥 6 h 后研磨备用。最后, 将该粉末放置在氙灯(220 V, 500 W)下照射 120 min, 使生成的 AgBr 中部分 Ag^+ 在氙灯的光照下还原成 Ag^0 , 即可得到 M- TiO_2 负载 AgBr 的 Ag/AgBr/ TiO_2 复合光催化剂。

1.2 整体式 SA-Ag/AgBr/ TiO_2 光催化剂的制备

室温下, 称取 1.5 g 海藻酸钠粉末加入到 46.5 mL 去离子水中, 60℃下加热搅拌 2 h。待完全溶解后, 向其中加入 2 g Ag/AgBr/ TiO_2 复合光催化剂粉末, 继续搅拌 2 h 使其均匀分散在海藻酸钠中。配置浓度为 10% 的 CaCl_2 溶液 100 mL, 将上述分散有光催化剂的海藻酸钠体系滴加至其中, 形成均匀的小球。滴加完毕后, 将小球从 CaCl_2 溶液中分离出来, 即可得到质量分数为 4% 的以海藻酸钠为基体的整体式光催化剂(SA4-Ag/AgBr/ TiO_2 -NCs)。

重复上述步骤, 调整去离子水和 Ag/AgBr/ TiO_2 复合光催化剂的添加量, 分别制备质量分数为 8% 和 12% 的以海藻酸钠为基体的整体式光催化剂(SA8-Ag/AgBr/ TiO_2 -NCs 和 SA12-Ag/AgBr/ TiO_2 -NCs)。

1.3 结构表征

用日本理学 D/max-2600/PC X 射线多晶体转靶衍射仪(XRD)对样品进行晶相分析; 用日立 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察产物形貌; 用 Thermo Fisher Scientific Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪对产物进行红外光谱分析; 用铂金埃尔默仪器 Lambda 950 型紫外可见近红外分光光度计对产物紫外-可见光吸收性能进行研究; 用美国麦克公司的 ASAP 2020M 型比表面及孔径分析仪

(BET)对产物的比表面积进行表征。

1.4 整体式 SA-Ag/AgBr/TiO₂ 光催化剂的光催化性能

称取整体式 SA12-Ag/AgBr/TiO₂ 光催化剂 0.1 g, 分散至 100 mL 浓度为 1×10^{-5} mol/L 的 RhB 溶液中, 分别在 500 W 高压汞灯和 500 W 氙灯下进行光催化降解实验。为了确保光催化剂在光照前已达到吸附-脱附平衡, 降解前先进行 30 min 的暗处理, 取不同时间点的溶液测定其对紫外光的吸收强度, 并与不同质量分数的 SA4-Ag/AgBr/TiO₂ 和 SA8-Ag/AgBr/TiO₂ 的降解结果进行对比。

2 结果与讨论

2.1 产物的形貌与结构

图1是Ag/AgBr/TiO₂纳米晶的TEM和HRTEM照片。从图1(a)可以看到,Ag/AgBr/TiO₂纳米晶为近球形的纳米粒子,粒径尺寸均一,而且在一些介孔TiO₂小球的表面负载有AgBr颗粒,这从HRTEM数据中也可以进一步得到验证。在图1(b)中可以清楚地观察到三种差异较为明显的晶格条纹,通过测量分析可以发现,三种晶格条纹的晶面间距分别为0.235、0.243和0.333 nm,分别对应着Ag的(100)

晶面、TiO₂的(103)晶面和AgBr的(111)晶面。这进一步表明通过该制备方法得到的光催化剂是由TiO₂、AgBr以及AgBr中还原的一小部分Ag单质所组成的复合光催化剂。

图2是以海藻酸钠为基体的整体式Ag/AgBr/TiO₂光催化剂的不同放大倍率的SEM照片,从图中可以看到,复合光催化剂能比较均匀地分布在海藻酸钠的基体上,分散度较好,而且在整体式催化剂的表面会产生一些均匀的孔道结构,这些孔道会在一定程度上增大复合光催化剂的比表面积,从而提高整体式光催化剂的光催化效率。

图3为Ag/AgBr/TiO₂纳米晶的XRD图谱,从图中可以看出, $2\theta=25.2^\circ$ 、 37.8° 、 47.9° 、 54.9° 、 62.6° 等处的衍射峰与标准锐钛矿的TiO₂的XRD图谱基本一致(JCPDS 21-1272),而在 $2\theta=26.5^\circ$ 、 31.8° 、 44.3° 、 55.1° 和 64.4° 附近出现的衍射峰分别对应为AgBr(JCPDS 06-0438)的(111)、(200)、(220)、(222)和(440)晶面,除此之外,在 $2\theta=44.3^\circ$ 和 64.4° 位置上出现的衍射峰也可认为是Ag⁰的特征衍射峰,然而在 $2\theta=38.1^\circ$ 处没有看到Ag⁰的衍射峰,这是由于单质Ag的含量比较低,粒径小且高分散^[19]。图3结果表明通过该方法AgBr能够复合在M-TiO₂上,形成的Ag/AgBr/TiO₂复合光催化剂结晶度良好。

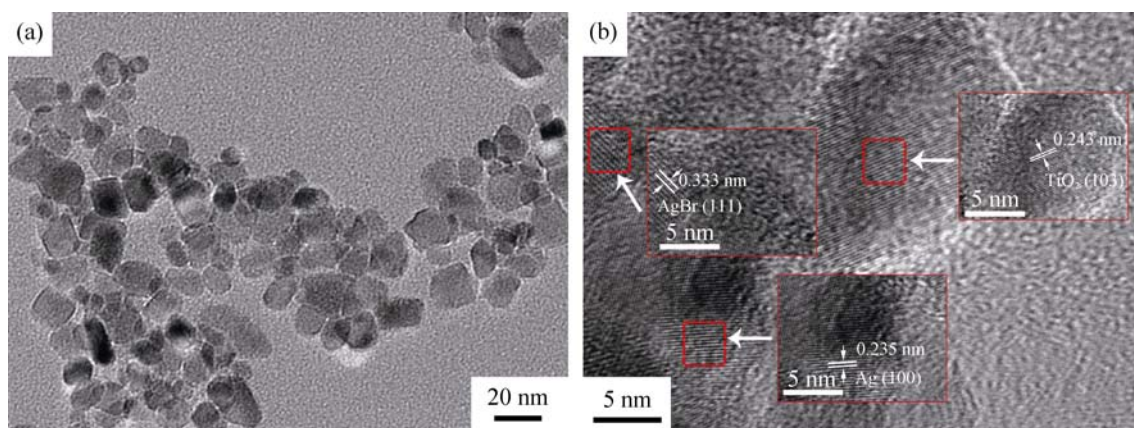


图1 Ag/AgBr/TiO₂纳米晶的TEM(a)和HRTEM(b)照片
Fig. 1 TEM (a) and HRTEM (b) images of Ag/AgBr/TiO₂ NCs

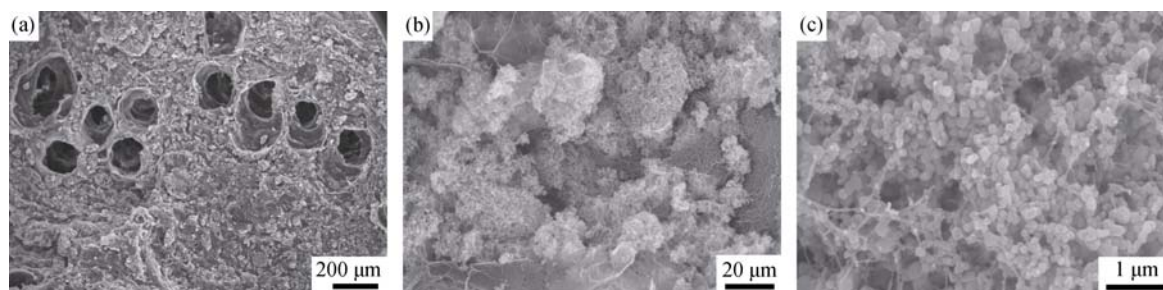


图2 以海藻酸钠为基体的整体式Ag/AgBr/TiO₂光催化剂的不同倍率SEM照片
Fig. 2 Different magnification SEM images of the SA-Ag/AgBr/TiO₂ monolithic photocatalysts

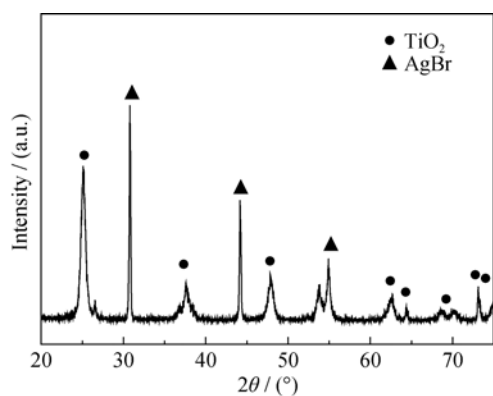


图 3 Ag/AgBr/TiO₂ 纳米晶的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD pattern of Ag/AgBr/TiO₂ NCs

2.2 XPS 分析

为了进一步探究 Ag/AgBr/TiO₂ 复合光催化剂以及元素 Ag 的存在形态, 采用 X 光电子能谱对该纳米晶的化学组成和表面特性进行分析。图 4 为 Ag/AgBr/TiO₂ 纳米晶以及 Ag 的 3d 轨道的 XPS 能谱图。从图 4(a) 可以看到, 该样品表面的化学组成是 Ti、O、Ag、Br 元素, 其中 Ag 的 3d 轨道的高分辨率扫描 XPS 光谱图如图 4(b) 所示, 从图中可以看到两个主峰的位置大概在结合能为 373.5 和 367.5 eV 处, 分别对应于 Ag 的 3d_{3/2} 和 3d_{5/2}, 而且在两个主峰的旁边各自还有一个较小的峰, 即在 374.1 和 368.2 eV 的位置上。其中, 两个主峰 373.5 和 367.5 eV 来自于 AgBr 中的 Ag⁺, 而 374.1 和 368.2 eV 来自于 Ag⁰[20]。XPS 结果进一步说明 Ag/AgBr/TiO₂ 复合光催化剂中确实有 Ag⁰, 这与 XRD 和 HRTEM 数据结果相一致。

2.3 光学性质

图 5 为以海藻酸钠为基体的整体式 Ag/AgBr/TiO₂ 复合光催化剂的 FT-IR 图谱, 从图中可以看到, 在 3440、2920、1620、1416、1350 和 1150 cm⁻¹ 等

处都出现了不同强度的吸收峰。其中, 3440 cm⁻¹ 处的吸收峰对应为 O-H 的伸缩振动^[21]; 2920 cm⁻¹ 左右出现的小峰则是由于海藻酸钠的糖单元中六元环的存在产生张力而导致的 C-H 伸缩振动^[22]; 1620 cm⁻¹ 和 1416 cm⁻¹ 处的特征吸收峰分别对应羧基(-COO-)的不对称伸缩振动和对称伸缩振动^[23]; 而 1350 和 1150 cm⁻¹ 处则分别对应与 C-O-H 弯曲振动和环醚糖苷键中 C-O-C 的伸缩振动。随着 Ag/AgCl/TiO₂ 复合光催化剂质量分数的增加, 在 3440 cm⁻¹ 处的伸缩振动峰明显变宽了, 这是由于 TiO₂ 纳米光催化剂表面含有大量羟基, 能够与海藻酸钠中的羟基相互作用形成氢键, 从而使 O-H 的伸展振动减弱。而催化剂的添加量越大, 形成的氢键越多, O-H 的伸展振动减弱就越明显, 从而使 3440 cm⁻¹ 处的吸收峰越宽。

2.4 BET 分析

不同 Ag/AgBr/TiO₂ 催化剂含量的海藻酸钠型整体式复合光催化剂 SA-Ag/AgBr/TiO₂ 的比表面积测量结果显示: 当 Ag/AgBr/TiO₂ 光催化剂的含量为 4wt% 时, 以海藻酸钠为基体的整体式复合光催化剂的比表面积为 8.6096 m²/g; 当 Ag/AgBr/TiO₂ 光催化剂的含量为 8wt% 时, 整体式复合光催化剂比表面积为 42.5217 m²/g; 而当 Ag/AgBr/TiO₂ 光催化剂的含量增加到 12wt% 时, 比表面积也随之增加到 53.5845 m²/g。这是由于光催化剂的比表面积比水凝胶基体大得多, 随着光催化剂的比例增加, 整体式光催化剂的比表面积也相应增加, 这会在很大程度上促进催化反应速率, 从而提高其催化性能。

2.5 光催化活性分析

不同 SA-Ag/AgBr/TiO₂-NCs 催化剂含量的整体式光催化剂, 分别在紫外光和可见光下对 RhB 溶液进行降解, 其光催化降解曲线如图 6 所示。从图 6(a)

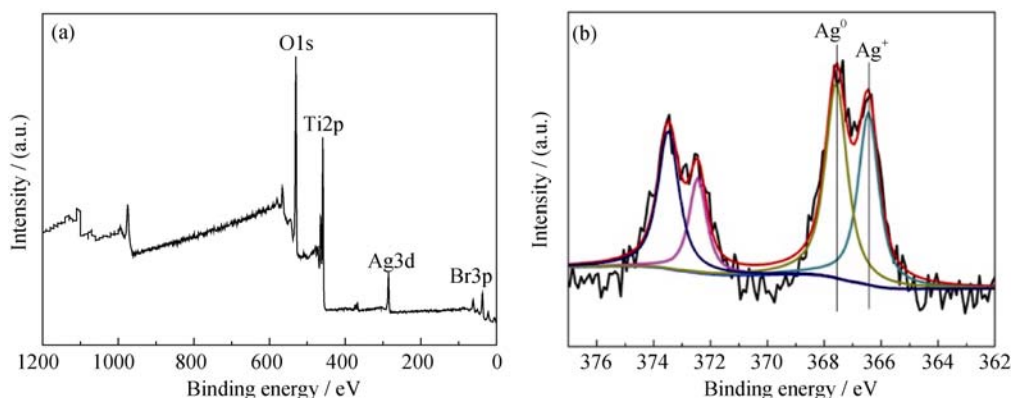


图 4 Ag/AgBr/TiO₂ 纳米晶(a)和 Ag3d(b)的 XPS 图谱
Fig. 4 XPS spectra of Ag/AgBr/TiO₂ NCs (a) and Ag3d (b)

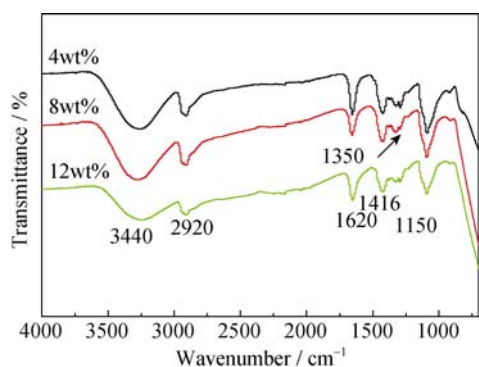


图5 不同Ag/AgBr/TiO₂催化剂含量的海藻酸钠型整体式光催化剂的FT-IR图谱

Fig. 5 FT-IR spectra of the SA-Ag/AgBr/TiO₂ monolithic photocatalysts with different contents of Ag/AgBr/TiO₂

中可以看到,随着复合光催化剂的添加量的增加,SA-Ag/AgBr/TiO₂-NCs整体式光催化剂的活性也相应增强,在紫外光照60 min内,RhB溶液几乎可以完全降解。在可见光照射下,SA12-Ag/AgBr/TiO₂-NCs整体式光催化剂的催化效率比4wt%和8wt%的样品要好,光照约120 min,降解率达到54.1%,具有良好的可见光光催化活性。

为进一步测试整体式光催化剂SA12-Ag/AgBr/TiO₂的稳定性,对实验完毕的SA12-Ag/AgBr/TiO₂进行回收,并在可见光照射下对RhB溶液进行光催化降解实验。经循环使用发现,SA12-Ag/AgBr/TiO₂光催化剂的催化效率同比下降了1.5%,重复使用2次,整体式光催化剂的催化效率相比原来下降了3.0%。经5次循环使用后,该光催化剂对RhB溶液的光催化降解能力并没有出现显著的大幅度下降,均保持在原来活性的96%以上,展现出良好的光催化活性。这也说明利用本研究的固定化方法制备得到的整体式光催

化剂具有较高的结构稳定性,能够循环再利用。

3 结论

采用海藻酸钠为基体制备出的整体式光催化剂SA12-Ag/AgBr/TiO₂不仅结构稳定,而且在紫外光和可见光下均展现出良好的光催化活性,即在紫外光照60 min内,RhB溶液就可以降解完全,在可见光照120 min下RhB的降解率可达到54.1%。通过本研究的固定化法合成的整体式光催化剂在5次重复试验中仍保持96%以上的催化活性,稳定性良好,有效解决了粉体材料难以回收、二次污染和固定化后光催化效率低等问题,表现出相当好的稳定性,而且制备工艺简单,可以实现工程化应用。

参考文献:

- [1] LIU QIANG, ZHANG ZHI-BO, DONG CHANG-QING, *et al.* Improved visible-light photocatalytic activity of Bi-crystalline mesoporous titania codoped with carbon and silver. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(12): 1333–1338.
- [2] WANG HUI-LEI, LIU XIAO-HENG. Preparation of silver nanoparticle loaded mesoporous TiO₂ and its photocatalytic property. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(5): 555–560.
- [3] WANG XIAO-PING, TANG YU-XIN, CHEN ZHONG, *et al.* Highly stable heterostructured Ag-AgBr/TiO₂ composite: a bifunctional visible-light active photocatalyst for destruction of ibuprofen and bacteria. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(43): 23149–23158.
- [4] MAI LI-XIANG, WANG DA-WEI, ZHANG SHENG, *et al.* Synthesis and bactericidal ability of Ag/TiO₂ composite films deposited on titanium plate. *Applied Surface Science*, 2010, **257**(3): 974–978.
- [5] LANGLET M, KIM A, AUDIER M, *et al.* Sol-Gel preparation of photocatalytic TiO₂ films on polymer substrates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2002, **25**(3): 223–234.

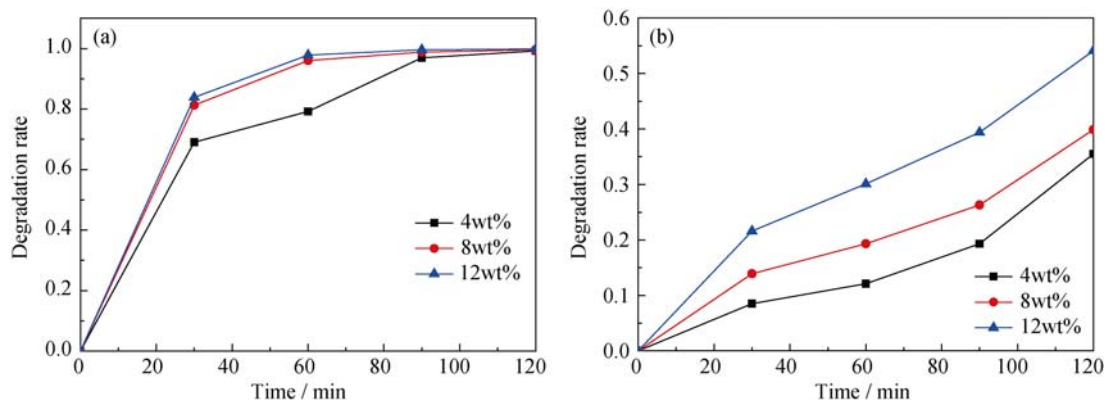


图6 不同Ag/AgBr/TiO₂催化剂含量的海藻酸钠型整体式催化剂SA-Ag/AgBr/TiO₂在紫外光(a)和可见光(b)下对RhB光催化降解曲线

Fig. 6 RhB photocatalytic degradation by the SA-Ag/AgBr/TiO₂ monolithic photocatalysts with different contents of Ag/AgBr/TiO₂ under UV irradiation (a) and visiblelight irradiation (b)

- [6] CHEN LIN, YANG SU-DONG, MÄDER EDITH, *et al.* Controlled synthesis of hierarchical TiO₂ nanoparticles on glass fibres and their photocatalytic performance. *Dalton Transactions*, 2014, **43(33)**: 12743–12753.
- [7] FENG LI-LI, ZHAO WEI, LIU YANG, *et al.* Photocatalytic degradation of Rhodamine B by nanocrystalline TiO₂ loaded into MCM-41 molecular sieves. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2009, **25(07)**: 1347–1351.
- [8] SU HUA-ZHI, PENG CHENG, WU JIAN-QING. A review of titanium dioxide photocatalytic material and its application in ceramics. *Foshan Ceramics*, 2016, **1(234)**: 1–9.
- [9] ORTELLI S, BLOSI M, ALBONETTI S, *et al.* TiO₂ based nano-photocatalysis immobilized on cellulose substrates. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2013, **276**: 58–64.
- [10] RANOGAJEC JONJAU, RADEKA MIROSLAVA, BAČKALIĆ ZORAN, *et al.* Photocatalytic and superhydrophilic phenomena of TiO₂ coated clay roofing tiles. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 2010, **16(2)**: 117–126.
- [11] WU SU-JUAN, WANG CONG, CUI YIN-FANG, *et al.* BiOCl nano/microstructures on substrates: Synthesis and photocatalytic properties. *Materials Letters*, 2011, **65(9)**: 1344–1347.
- [12] YANG MYUNG, HONG SEONG-HYEON. Gas sensing property of ITO/SnO₂ hetero-structure deposited by RF magnetron sputter. *Journal of Electrochemical Society*, 2010, **157(11)**: J392–J396.
- [13] CORDER-ARIAS LUIS, BOCCACCINI ALDO R, VIRTANEN SANNAKAISA. Electrochemical behavior of nanostructured TiO₂/alginate composite coating on magnesium alloy AZ91D via electrophoretic deposition. *Surface & Coatings Technology*, 2015, **265**: 212–217.
- [14] LI YOU-JI, LI XIAO-DONG, LI JUN-WEN, *et al.* Effects of active carbon carrier on phase transform and crystallite growth of titanium dioxide in TiO₂/AC. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, **20(2)**: 291–298.
- [15] KIM DONG SEOG, PARK YOUNG SEEK. Photocatalytic decolorization of Rhodamine B by immobilized TiO₂ onto silicone sealant. *Chemical Engineering Journal*, 2006, **116(2)**: 133–137.
- [16] RADEKA M, MARKOV S, LONČAR, E, *et al.* Photocatalytic effects of TiO₂, mesoporous coating immobilized on clay roofing tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34(1)**: 127–136.
- [17] YANG NA, LIU YI-JUN, FENG YUN-FANG. Preparation and characterization of thermosensitive photocatalyst: poly (N-isopropylacrylamide)/Nano-TiO₂ hydrogel. *Journal of Zhejiang Institute of Science and Technology*, 2010, **27(4)**: 543–547.
- [18] HARAGUCHI KAZUTOSHI, TAKEHISA TORU, FAN SIMON. Effects of clay content on the properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(N-isopropylacrylamide) and clay. *Macromolecules*, 2002, **35(27)**: 10162–10171.
- [19] HOU YANG, LI XIN-YONG, ZHAO QI-DONG, *et al.* TiO₂ nanotube/Ag–AgBr three-component nanojunction for efficient photoconversion. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21(44)**: 18067–18076.
- [20] YANG YU-XIN, GUO WAN, GUO YING-NA, *et al.* Fabrication of Z-scheme plasmonic photocatalyst Ag@AgBr/g-C₃N₄, with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **271c(5)**: 150–159.
- [21] YU YI-JUN, ZHI-HUAI SI, CHEN SHUANG-JUN, *et al.* Facile synthesis of polyaniline-sodium alginate nanofibers. *Langmuir*, 2006, **22(8)**: 3899–3905.
- [22] LE-TIEN CANH, MILLETTE MATHIEU, LACROIX MONIQUE, *et al.* Modified alginate matrices for the immobilization of bioactive agents. *Biotechnology & Applied Biochemistry*, 2004, **39(2)**: 189–198.
- [23] HUANG R Y M, PAL R, MOON G Y. Characteristics of sodium alginate membranes for the pervaporation dehydration of ethanol–water and isopropanol–water mixtures. *Journal of Membrane Science*, 1999, **160(1)**: 101–113.