

# Ag 表面等离子共振增强 $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 梯型异质结构筑及其光催化活性

代 凯, 张海波, 张金锋, 王中辽

(安徽省污染物敏感材料与环境修复重点实验室, 淮北师范大学, 安徽 淮北 235000)

**摘 要:** 通过简单水热法合成了  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ , 并用沉淀法构建了 Ag 表面等离子共振增强的梯型  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  异质结, 通过 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜、高分辨率透射电子显微镜、X 射线光电子能谱仪、紫外-可见光漫反射光谱仪和光致发光光谱仪对样品进行了表征。通过降解次甲基蓝来研究  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合材料的光催化活性。结果表明:  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  比  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  表现出更高的降解能力,  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的准一级速率常数( $K_{\text{app}}$ )为  $0.313 \text{ min}^{-1}$ , 分别是  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的 13.1 倍和 4.8 倍。这是由于 Ag 表面等离子共振增强的梯型  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  异质结方案可以加速电子空穴对的分离, 从而提高整个系统的氧化还原反应能力。

**关键词:** 梯型异质结; 表面等离子共振; 光催化降解; 载流子分离

中图分类号: O644.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0023-09

网络出版时间: 2022-12-05



## Construction of Ag SPR-Promoted S-Scheme $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ Heterostructure for Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity

DAI Kai, ZHANG Haibo, ZHANG Jinfeng, WANG Zhongliao

(Anhui Province Key Laboratory of Pollutant Sensitive Materials and Environmental Remediation, Huaibei Normal University, Huaibei 235000, Anhui, China)

**Abstract:** Ag surface plasmon resonance promoted step-scheme (S-scheme)  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  heterojunctions were constructed via simple chemical deposition and precipitation. The samples were characterized by X-ray diffractometer, field-emission scanning electron microscope, high resolution transmission electron microscope, X-ray photoelectron spectrometer, UV-Vis diffuse reflectance spectrometer and photoluminescence spectrometer. The photocatalytic activities of  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  and  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  composites can be determined via degradation experiments. The results show that the  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  composite possesses an optimum degradation performance in the photocatalytic degradation of methylene blue. Besides, the pseudo-first-order rate constant ( $K_{\text{app}}$ ) of  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  is  $0.313 \text{ min}^{-1}$ , which is 13.1 times and 4.8 times greater than that of  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  and  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , respectively. Also, Ag surface plasmon resonance-promoted  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  S-scheme heterojunction can accelerate the separation of electron-hole pairs, thereby enhancing the redox reaction capability of the whole system.

**Keywords:** step -scheme; surface plasmon resonance; photocatalytic degradation; carrier separation

科学技术的飞速发展使人们的生活变得越发便捷, 但是与之而来的环境污染问题也日益严峻<sup>[1]</sup>。大量有机污染物的排放造成水体污染, 给人类生活

带来诸多危害, 因此迫切需要一种绿色可持续方法来解决环境污染问题<sup>[2-3]</sup>。光催化技术作为一门利用太阳光的绿色无污染技术, 它满足了人类对可持续

收稿日期: 2022-07-19。 修订日期: 2022-08-05。

基金项目: 国家自然科学基金项目(22278169 和 51973078); 安徽省杰出青年基金项目(1808085J14)和安徽省教育厅重大项目(KJ2020ZD005)。

第一作者: 代 凯(1980—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-07-19. Revised date: 2022-08-05.

First author: DAI Kai (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: daikai940@chnu.edu.cn

发展的需求, 因此受到了人们的广泛关注<sup>[4–10]</sup>。近年来研究人员进行了大量太阳光降解有机污染的研究, 目前开发了许多可见光驱动的半导体光催化剂, 例如  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{C}_3\text{N}_4$  等<sup>[11–14]</sup>。

众所周知, 银基半导体因在光催化降解方面具有优异的性能而得到了广泛的研究<sup>[15]</sup>。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  是一种微溶于水的银基半导体, 其吸收光波长在 530 nm 以内, 它在可见光下量子产率普遍高于其他半导体, 因此  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  常被用于降解污染物<sup>[16]</sup>。然而, 单一的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  半导体由于其严重的光腐蚀和高的载流子复合率而导致光稳定性较差<sup>[17]</sup>。比较有效的方法就是找到一种与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  带隙相匹配的半导体并与之结合, 可以有效提高整个体系的光催化性能和稳定性<sup>[18]</sup>。

二维  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  是一种窄带隙半导体, 可以降低光生电荷的迁移距离, 增大材料的比表面积和透光性, 并且可以良好的吸收利用可见光<sup>[19]</sup>。然而, 快速的电荷重组是  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  在光催化应用中的致命缺点<sup>[20]</sup>。异质结是由 2 种能带合适的半导体材料接触构成, 能有效帮助光生载流子的转移<sup>[21]</sup>。梯型异质结是近期刚提出的一种光催化机制, 其特殊电荷转移方式可以赋予整个系统强大的氧化还原能力<sup>[22]</sup>。在光激发下, 2 种半导体各自产生电子-空穴对, 由于电子转移, 在内部形成 1 个内建电场。同时, 2 种半导体接触最终 Fermi 能级会达到平衡状态, 此时, 能带会发生弯曲, 并且界面处存在 Coulombic 力<sup>[23]</sup>。在内建电场、能带弯曲和 Coulombic 引力的作用,  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  中不需要的电子空穴会进行复合, 保留了氧化能力较强的空穴和还原能力较强的电子, 这有效的提高了光催化反应活性<sup>[24–27]</sup>。通过简单水热法合成了  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  并且通过沉淀法制备了  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合材料。结果表明,  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合材料相对于  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  具有更高的光催化降解性能。这是因为二维  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  可以提供丰富的活性位点, 梯型异质结的特殊电荷分离方法和 Ag 表面等离子共振效应可以增加载流子的迁移速率。同时被还原出的部分 Ag 与  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  构成的 Schottky 结有利于电子空穴的分离。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

采用水热法制备  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ : 将 0.50 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [99.50% (质量分数)]和 2.42 g KOH[85.00% (质量分数)]药品放入反应釜中, 倒入 35 mL 去离子水并搅

拌均匀, 随后在 453 K 的烘箱中加热 48 h。待其自然冷却到室温取出并滴加 2 mol/L 的 HCl 将溶液的 pH 值调至 7。再将 0.42 g  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [98.00% (质量分数)]加入到混合物中, 再滴加 HCl 调节 pH 值至 2。随后把溶液移至玻璃容器中, 在 473 K 加热 48 h。冷却后, 将得到的样品用去离子水洗涤若干次, 再冷冻干燥得到  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  样品。采用沉淀法制备  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ : 称取 0.26 g  $\text{AgNO}_3$  [99.00% (质量分数)]放入烧杯中并加入去离子水搅拌 15 min。将 pH=10 的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  加入溶液中, 发现溶液由混浊变澄清后, 再加入上一步合成的 0.42 g  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  搅拌 10 min, 并将混合溶液超声 10 min。随后将 0.07 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  [99.00% (质量分数)]加入混合溶液中并搅拌 10 min。再次向混合溶液中滴入 1 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  直至 pH=7, 离心分离后再用乙醇和去离子水分别洗涤 3 次并在光照条件下真空干燥 10 h。作为比较, 在没有  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  和光照的相同条件下合成了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  样品。

### 1.2 样品表征

用 DX-2000 型 X 射线衍射仪(XRD)进行样品的物相分析, 设置  $2\theta$  角度范围为  $20^\circ \sim 70^\circ$ 。用 SU-8010 型场发射电子显微镜(FESEM)和 Tecnai G2 F30 型高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)观察了样品形貌。用 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪分析了样品的元素组成及化学价态。使用 PerkinElmer lambda950 型紫外-可见光光度计(UV-Vis)测量样品的紫外可见漫反射光谱。使用 FLS980 型荧光光谱仪(PL)分析样品电子-空穴对的复合。用 CHI-660D 电化学工作站进行了光电流及阻抗测试。

### 1.3 光催化活性测试

使用次甲基蓝(MB, 20 mg/L、30 mL)作为有机污染物在容量为 50 mL 的石英玻璃容器中用 LED 灯(410 nm、50 W)进行光催化剂的活性测试, 将 LED 灯与反应容器的距离控制在 50 mm。光催化剂的使用量为 30.0 mg, 用分光光度计记录降解后的吸光度。并用以下公式计算出降解效率( $\eta$ )和动力学常数( $K_{\text{app}}$ )分别用以下公式<sup>[28]</sup>:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = K_{\text{app}} t \quad (2)$$

其中:  $C_0$  为 MB 溶液初始吸光度;  $C$  为反应一段时间测试的 MB 溶液吸光度;  $t$  为 MB 溶液降解时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线衍射分析

图 1 为  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的 X 射线衍射谱。 $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  在  $24.78^\circ$ 、 $26.33^\circ$ 、 $28.72^\circ$ 、 $31.37^\circ$ 、 $31.98^\circ$ 、 $33.79^\circ$ 、 $36.86^\circ$ 、 $49.36^\circ$ 、 $52.72^\circ$ 、 $54.33^\circ$  和  $61.63^\circ$  处对应的分别为  $(\bar{1}11)$ 、 $(211)$ 、 $(311)$ 、 $(600)$ 、 $(002)$ 、 $(202)$ 、 $(700)$ 、 $(103)$ 、 $(013)$ 、 $(802)$  和  $(\bar{3}31)$  晶面并且它为单斜相(JCPDS 23-0592)。另外  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  在  $20.87^\circ$ 、 $29.64^\circ$ 、 $33.26^\circ$ 、 $36.55^\circ$ 、 $42.48^\circ$ 、 $47.79^\circ$ 、 $52.64^\circ$ 、 $54.98^\circ$ 、 $57.27^\circ$  和  $61.60^\circ$  处对应的分别是  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的  $(110)$ 、 $(200)$ 、 $(210)$ 、 $(211)$ 、 $(220)$ 、 $(310)$ 、 $(222)$ 、 $(320)$ 、 $(321)$  和  $(400)$  晶面并且它为正交相(JCPDS 84-0510)。当  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  与  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  复合时, 少量  $\text{Ag}^+$  可以被电子还原成  $\text{Ag}$ , 对应的  $38.16^\circ$  处为  $(111)$  晶面并且  $\text{Ag}$  是立方相(JCPDS 65-2871)。所得复合材料均含有  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $\text{Ag}$  的衍射峰, 表明  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合成功。

### 2.2 微观形貌特征

图 2a 和图 2b 分别为  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的 FESEM 形貌图, 可以看出  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  的形貌为光滑的纳米片结构, 尺寸为  $2\sim 3\ \mu\text{m}$ , 片状的  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  可以增加更多的催化活性位点, 而  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  具有表面光滑的微米级球状颗粒。图 2c 为  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的

FESEM 形貌, 可以看出  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  成功附着在片状  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  上, 这表明  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  复合成功。图 2d 为  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的 TEM 照片, 可以看到除了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  与  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  紧密接触外, 还能看到少量的  $\text{Ag}$  附着在  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  表面, 这表明复合过程中有少量的银离子被还原, 这与 XRD 检测结果一致。另外, 图 2e 为  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的 HRTEM 照片, 从中可以看到  $0.352$ 、 $0.245\ \text{nm}$  与  $0.220\ \text{nm}$  的晶格条纹, 分别与  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  的  $(\bar{1}11)$  晶面、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4(210)$  晶面与  $\text{Ag}(111)$  晶面匹配。 $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $\text{Ag}$  之间的紧密接触有利于电子空穴对的分离。

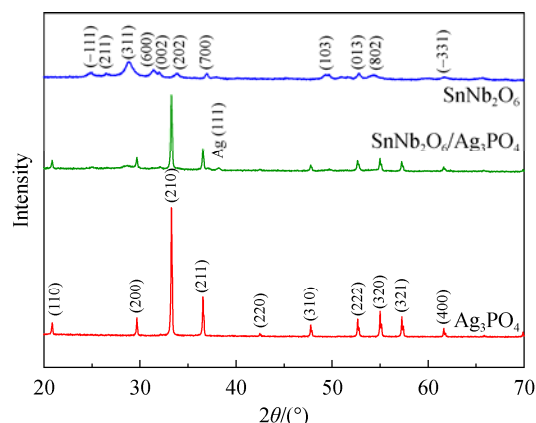


图 1  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的 XRD 谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  and  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$

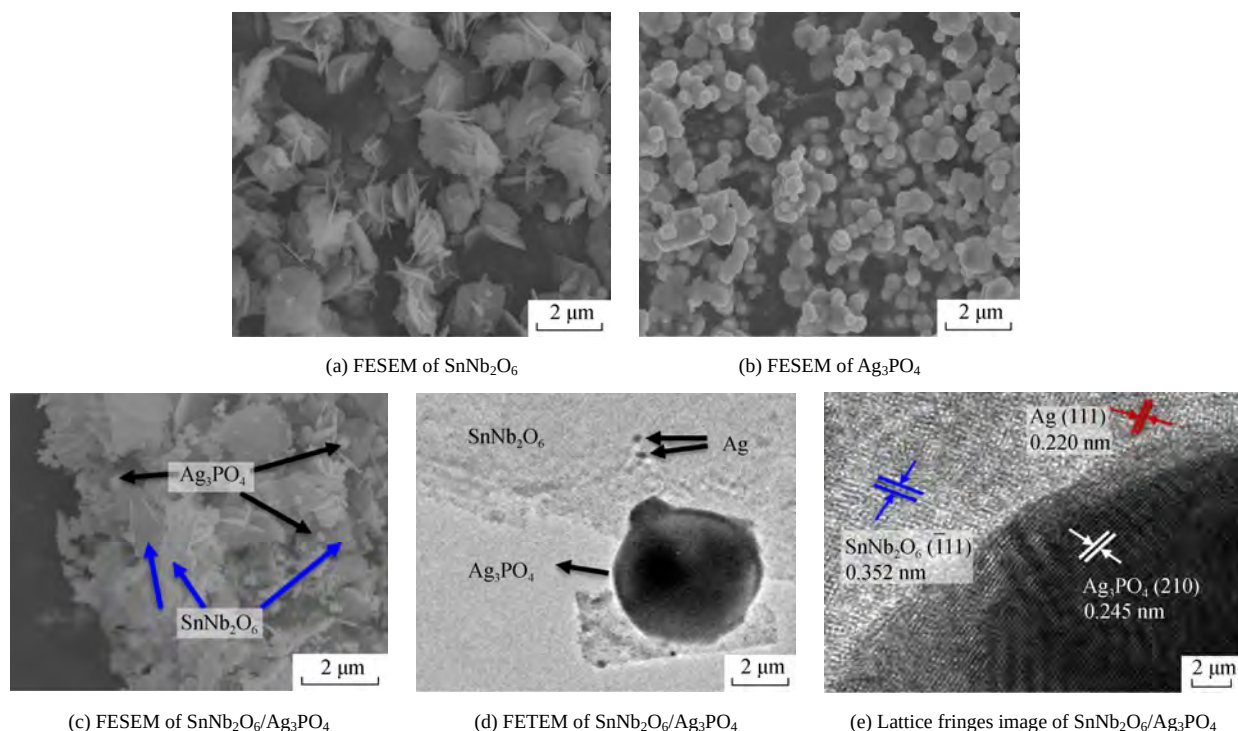


图 2  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的 FESEM 和 HRTEM 照片  
Fig. 2 FESEM and HRTEM images of  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  and  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$

### 2.3 X 射线衍射谱

图 3 为样品的化学成分图和复合前后光催化剂的结合能变化图。由图 3a 可见  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  各自的元素组成, 没有看到其他杂质元素。图 3b 中  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  的 Sn 光谱在 486.35 eV 和 486.80 eV 处的峰分别对应  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$  轨道, 表明 Sn 元素以  $\text{Sn}^{2+}$  形式存在<sup>[29]</sup>。图 3c 中  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  的 Nb 光谱在 207.09 eV 和 209.86 eV 处分别对应的为  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$  轨道, 表明 Nb 元素以  $\text{Nb}^{5+}$  形式存在<sup>[30]</sup>。由图 3b 和图 3c 可见,  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合后,

$\text{SnNb}_2\text{O}_6$  中的 Sn  $3d$  和 Nb  $3d$  的结合能均有所增大。另外, 图 3f 为 O  $1s$  光谱, 可以看出  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  在 530.37 eV 和 531.68 eV 形成 2 个峰, 分别对应晶格氧和氧空位<sup>[19]</sup>。复合后 O  $1s$  的结合能有所增大, 这是因为  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  沉积在  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  纳米片后电子转移了。图 3d 为 Ag  $3d$  的光谱,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  在 368.00 eV 和 373.98 eV 处存在 2 个峰, 分别对应 Ag  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$ , 与  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  复合后, Ag  $3d$  的结合能有所下降, 同时在 367.90 eV 和 373.92 eV 处对应的为还原出的单质 Ag。最后, 图 3e 中的 P  $2p$  在 132.56 eV 处形

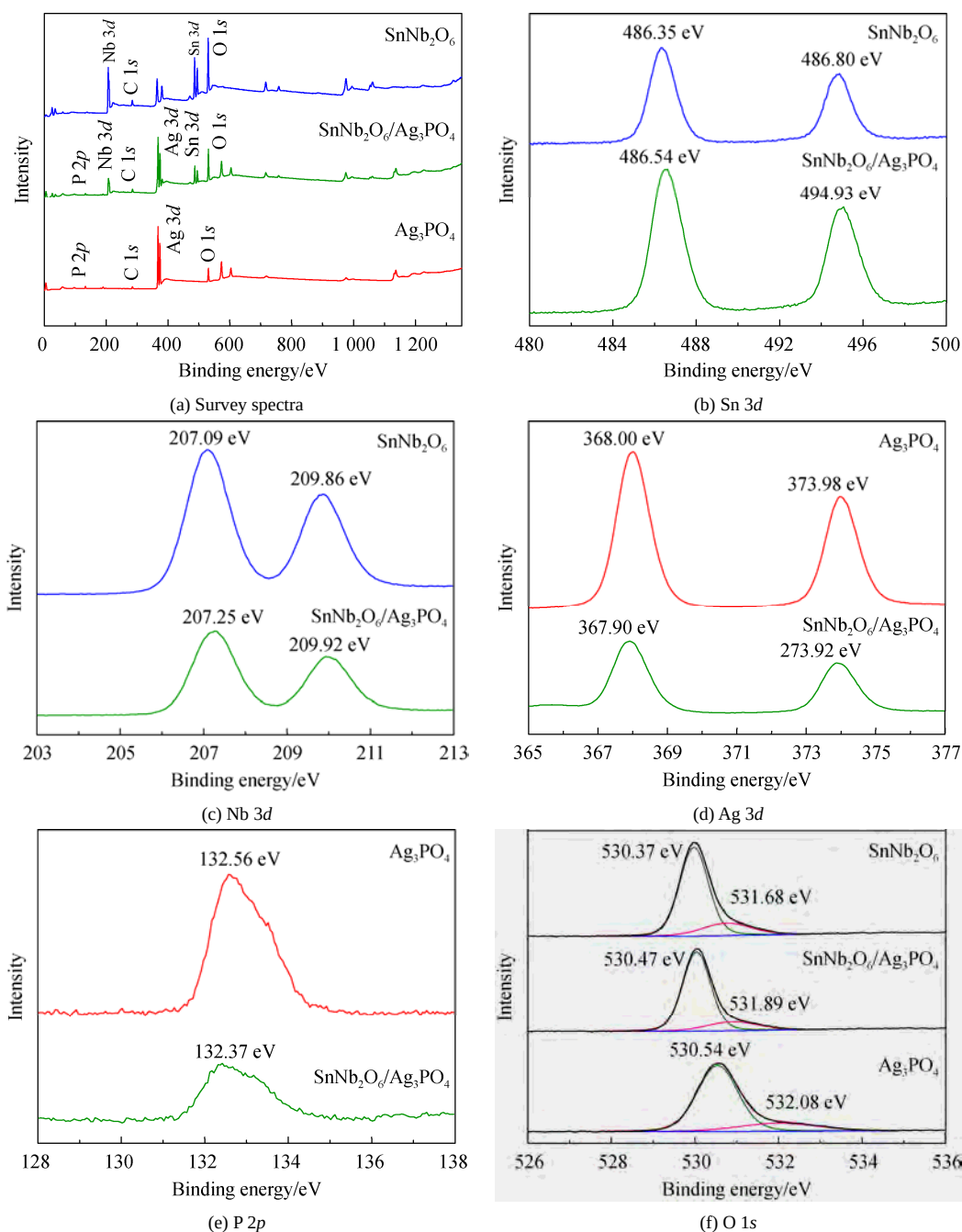


图 3  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的 XPS 谱  
Fig. 3 XPS spectra of  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  and  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$

成的峰在复合后结合能有所增大, 并且对应的为  $p^{5+}$ [17]。结果表明, SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 不是简单的物理混合, 而是形成了化学键。

## 2.4 紫外-可见吸收光谱

采用紫外-可见分光光度计分析了 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光学性质。结果如图 4a 所示, SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的吸收边缘分别约为 538 nm 和 553 nm。随着 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的加入, SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 在可见光区域内出现红移, 表明 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 增强了对光的吸收。这是由于 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 之间的相互作用增强了对光的吸收, 因此更有利于光催化降解。图 4b 为 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的带隙图, 可以由以下公式得出<sup>[31-32]</sup>:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (3)$$

其中:  $\alpha$ 、 $h\nu$ 、 $A$ 、 $E_g$  分别为吸收指数、光能、常数值和带隙能量;  $n$  值由不同类型的半导体确定, SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 分别为直接半导体和间接半导体, 它们的  $n$  值分别为 1 和 4。由式(3)可以得出, SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的带隙能量分别为 1.92 eV 和 2.38 eV, 复合材料带隙能量由公式估算为 2.26 eV。图 4c 和图 4d 为 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的价带 XPS 谱, 可以看到它们的价带分别为 0.91 eV 和 1.75 eV。根据式(4)可以算出 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的导带位置<sup>[33]</sup>:

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (4)$$

其中:  $E_{CB}$ 、 $E_{VB}$  和  $E_g$  分别为半导体的导带位置、价带位置和带隙。经过计算, SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的导带位置为 -1.01 eV 和 -0.63 eV。

## 2.5 光催化活性测试

图 5 为 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 在模拟可见光下对 MB 的降解图。由图 5a 可见, SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的降解效果最好, 10 min 对 MB 的降解效率可达 99.58%。图 5b 是由降解曲线得到的线性变换曲线, 可以看出, MB 降解过程是准一级动力学过程。图 5c 中 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的准一级速率常数  $K_{app}$  为 0.313 min<sup>-1</sup>, 分别是 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的 13.1 倍和 4.8 倍。图 5d 为 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的循环实验效率图。在收集和转移的过程中, 光催化剂会不可避免的发生损失, 降解性能难免会下降, 但在 4 次循环后发现 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 相较于 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 仍然保持较高的降解能力。这表明 Ag 表面等离子增强构建的 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 梯型异质结不仅可以提高光催化降解能力, 还可以提高催化剂的稳定性。表 1 为 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 与几种光催化剂对比对 MB 降解效果的对比。由表 1 可知, SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 无论是降解效果还是动力学速率都更具有优势。

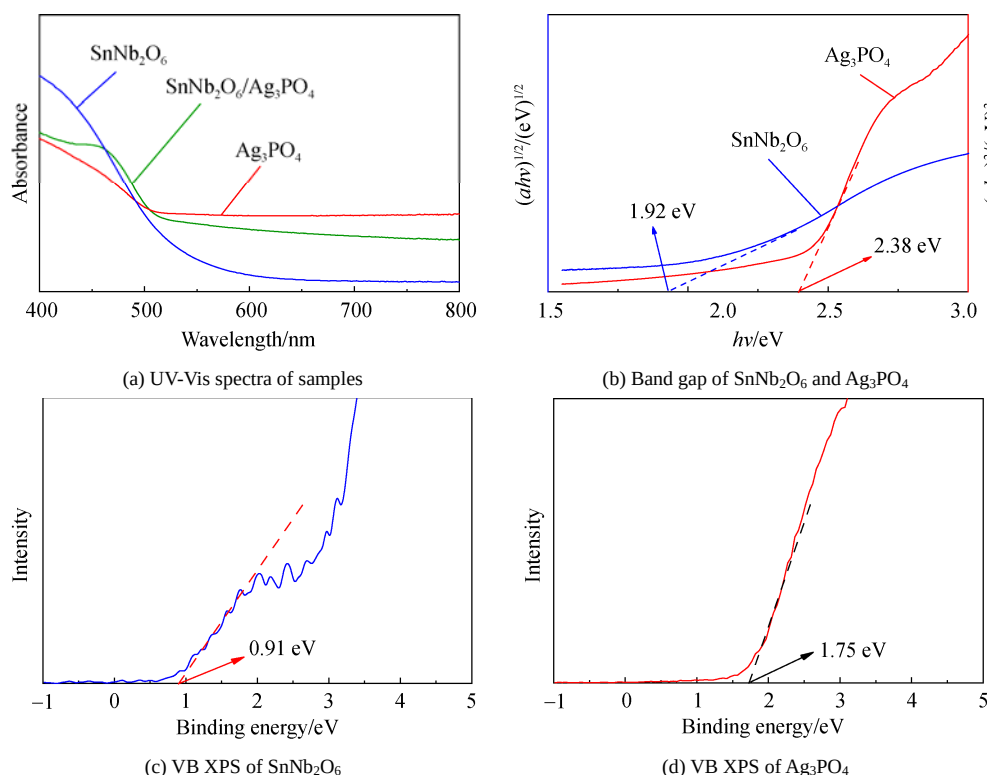


图 4 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 紫外可见光吸收和能带结构分析

Fig. 4 UV-Vis absorption and band structure analysis of SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

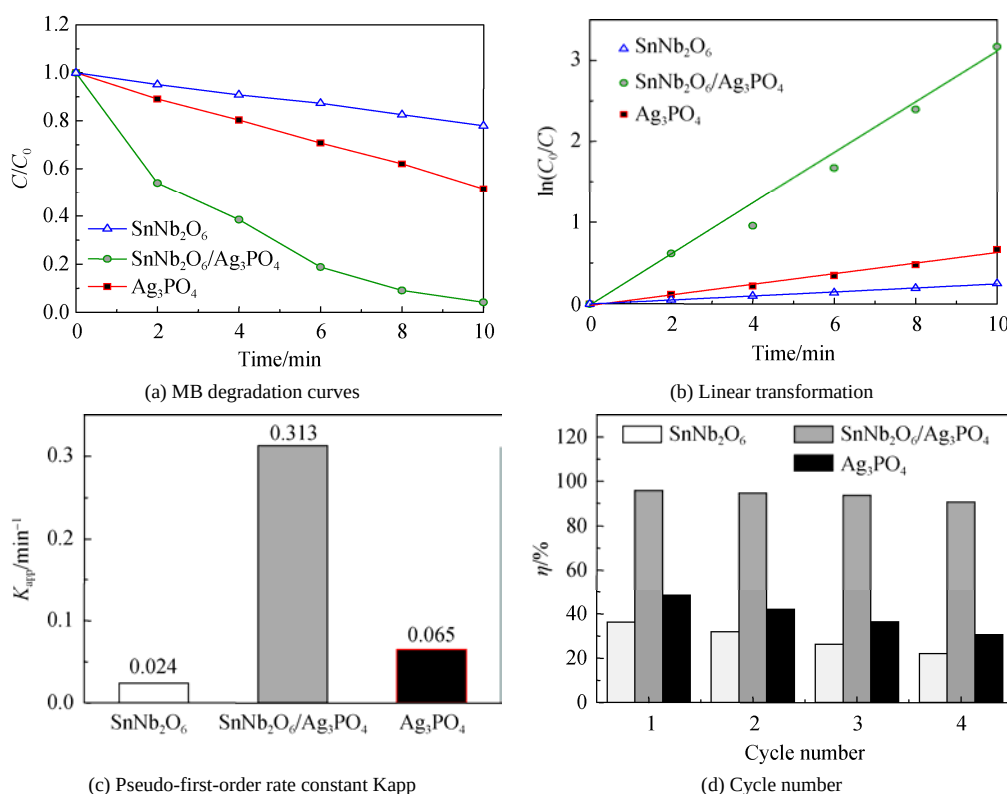
图5 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>和SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>对MB的光催化活性Fig. 5 Photocatalytic activity for MB of SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

表1 部分光催化剂不同时间对MB的降解效率

Table 1 Degradation rate of MB at different time of some photocatalysts

| Sample                                                            | Degradation efficiency | $K_{app}/\text{min}^{-1}$ | Reference |
|-------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------|-----------|
| Au/SNO                                                            | 91%/180 min            | 0.0135                    | [34]      |
| SNO/CN                                                            | 99%/240 min            | 0.0173                    | [35]      |
| ZnO/Ag                                                            | 44.8%/140 min          | 0.0004                    | [36]      |
| SnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 99.58%/10 min          | 0.3130                    | This work |

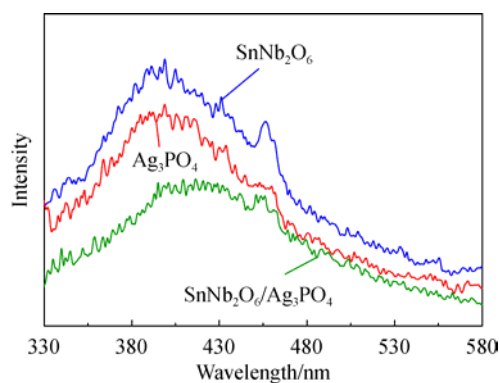
## 2.6 光致发光光谱

光致发光(PL)光谱是用来研究光催化剂在光催化反应中载流子的重组,通常发光强度越高,反应过程中载流子的重组率越高<sup>[37]</sup>。图6为SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>和SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>在激发波长为310 nm的PL光谱,可以看到,SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的峰强度比SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>和Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>都要弱,这表明SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>光催化反应过程中的载流子重组率较低。因此SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>与Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的复合成功促进了电荷转移,降低了电子-空穴对的复合,从而提高了光催化活性。

## 2.7 光电流和阻抗测试

通过光电流响应和电化学阻抗测试进一步探究了SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>光催化机理。光电流实验在300 W的氙灯照射下并每隔50 s明暗相间中进行,如图7a所示,SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>在所有的催化剂中展示出最高的光电流响应,这表明SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

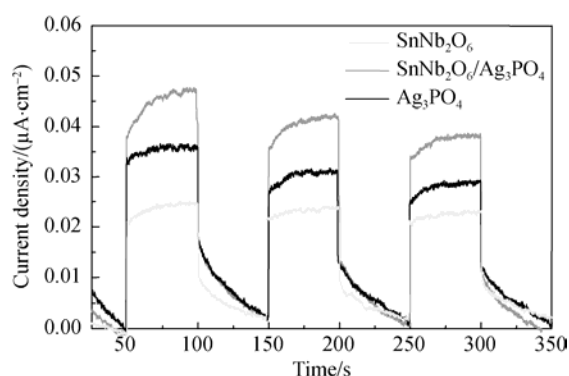
在光催化反应中界面电荷分离最快。图7b为SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>电化学阻抗图,可以看出SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>具有最小的圆弧半径,这表明SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的电荷转移电阻最小。这是因为SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>和Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>之间形成的梯形异质结加速了载流子的分离与迁移。

图6 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>和SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的光致发光光谱Fig. 6 PL spectra of SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

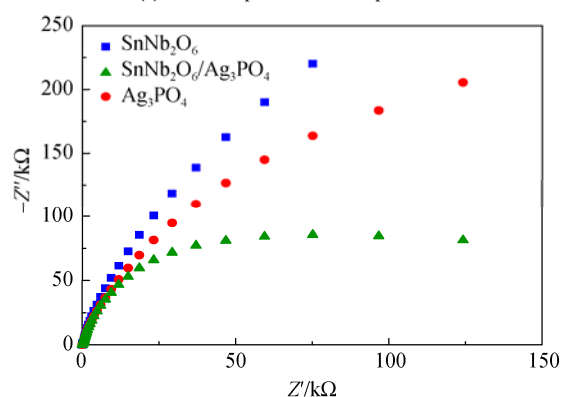
## 2.8 捕获剂实验与反应前后物相分析

图8a为探究光催化机理做的捕获剂实验结果。如图8a所示,抗坏血酸(LAA)、三乙醇胺(TEOA)、异丙醇(IPA)分别是用来作为超氧离子( $\cdot\text{O}_2^-$ )、空穴( $h^+$ )和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的捕获剂。从图8a可以看

到, 加入 IPA 后降解效率依旧保持的较高, 这表明  $\cdot\text{OH}$  在反应中几乎不起作用。另外, 加入 LAA 后降解效率有所降低, 这表明  $\cdot\text{O}_2^-$  在反应中起到一定作用。而加入 TEOA 几乎未发生降解反应, 这表明光降解反应中  $\text{h}^+$  是最重要的活性物质。图 8b 为  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  反应前后的 XRD 谱对比。由图 8b 可见,  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的晶面衍射峰位置和峰形并未发生明显改变, 这表明光催化反应前后  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  并未发生晶体结构的改变, 可以证明  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  反应后依旧稳定, 可以持续使用。



(a) Transient photocurrent responses



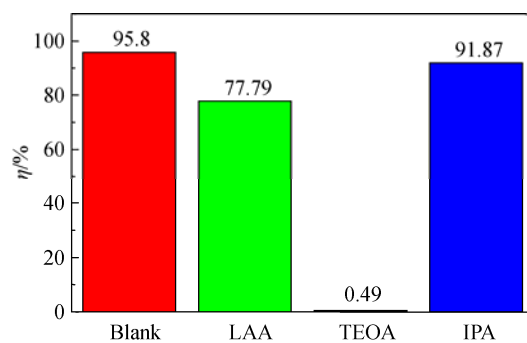
(b) Electrochemical impedance

图 7 样品的瞬态光电流响应和电化学阻抗谱

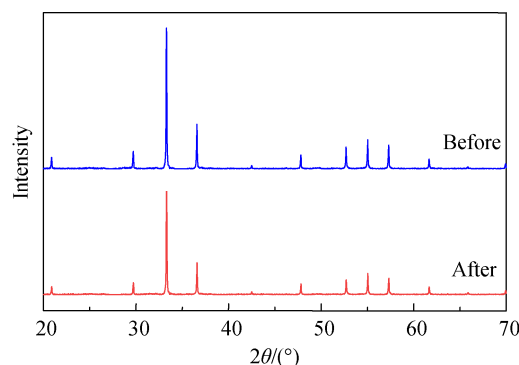
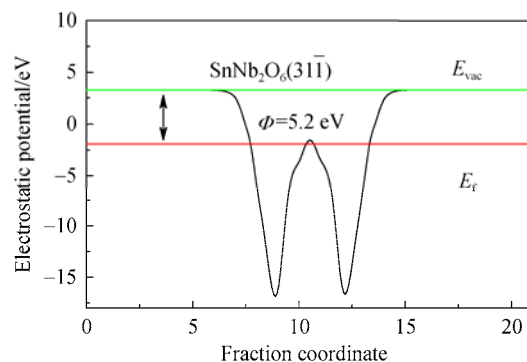
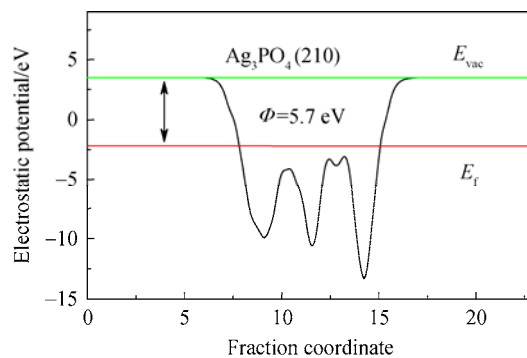
Fig. 7 Transient photocurrent responses and electrochemical impedance spectra of all samples

## 2.9 Fermi 能级计算

为了研究  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  梯型异质结构建后电荷传输路径, 进行了密度泛函理论计算。由图 9 可见,  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  (311) 晶面表面的功函数为 5.2 eV,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (210) 晶面表面的功函数为 5.7 eV。另外, 从图 9 可以看到  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  的 Fermi 能级高于  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的 Fermi 能级。这表明, 当  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  接触时, 电子自发的从  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  表面转移到  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  表面是因为  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  具有更高的功函数。在接触一段时间后,  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的 Fermi 能级达到平衡。



(a) Free radical capture

(b) Phase analysis spectra of  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 图 8  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的自由基捕获剂实验和反应前后物相分析Fig. 8 Free radical capture experiments and phase analysis spectra of  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (a)  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ (b)  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 图 9  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  Fermi 能级计算Fig. 9 Calculated Fermi levels of  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  and  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$

## 2.10 光催化机理分析

图 10 为光催化反应机理示意图。由图 10 可见, 在模拟太阳光照激发下,  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  产生电子空穴对, 电子从价带迁移到导带后, 在价带上留下空穴。当  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  接触时, 电子自发的从  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  转移到  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , 在  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  左边形成电子耗尽层和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  右边形成电子累积层, 这使得  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  带正电,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  带负电, 从而形成 1 个由  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  指向  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的内建电场。内建电场的存在加速了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  价带电子与  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  导带空穴的复合。除此之外, 由于  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  与  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  的 Fermi 能级原本不在同一能级, 接触后它们应处于相同的位置, 这使得  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  与  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  Fermi 能级分别向上移动和向下移动。从而导致它们的能带发生弯曲, 有利于  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  价带的电子与  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  的空穴复合。另外,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  价带的电子与  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  的空穴由于 Coulombic 引力的作用下会在界面处复合。在内建电场, 能带弯曲和 Coulombic 引力的作用下,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  价带上的电子倾向于与  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  导带上的空穴复合, 使  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  导带上保留较高氧化性的空穴, 空穴可以直接与 MB 反应, 并且保留  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  的价带上还原性较高的电子。在反应过程中, 不稳定的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  半导体中,  $\text{Ag}^+$  被还原成 Ag 纳米粒子沉积在  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  表面与  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  构成 Schottky 结, 由于  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的逸出功比 Ag 低, 电子从  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  流入到 Ag, 在  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的表面层内部留下带正电且不能转移的杂质离子, 这些杂质离子组成 1 个空间电荷区。由此形成了 1 个由  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  指向 Ag 的电场, 阻止了电子继续流入 Ag, 这有利于分离  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的电子空穴对重组。同时在 Ag 表面等离子共振效应的作用下, 电荷转移速率增强, 加速

了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  导带上弱氧化性的电子与  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  价带上弱还原性的空穴复合。 $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  导带上和转移带 Ag 上的电子可以与  $\text{O}_2$  反应生成  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$  可以与 MB 反应生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

## 3 结论

首先采用简单水热法合成了  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ , 随后用沉淀法在  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  上制备出  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合梯型光催化剂, 通过 XRD、FESEM 和 HRTEM 基本确定样品复合成功。模拟可见光下降解 MB 实验结果表明  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的光催化活性远高于单独的  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 。后续的实验分析与表征证明 Ag 表面等离子共振效应和梯形异质结的形成有效地促进了电子空穴的分离, 并且被还原出的 Ag 与  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  构成的 Schottky 结也加速了光降解反应的速率。

### 参考文献:

- [1] ZHAO Z W, LI X F, DAI K, et al. *In-situ* fabrication of  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiVO}_4/\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ -DETA ternary S-scheme heterostructure with effective interface charge separation and  $\text{CO}_2$  reduction performance[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 117: 109–119.
- [2] WANG J, WANG G H, CHENG B, et al. Sulfur-doped g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  S-scheme heterojunction photocatalyst for congo red photodegradation[J]. *Chin J Catal*, 2021, 42(1): 56–68.
- [3] 李爱昌, 赵焱, 张莘莘, 等.  $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{Ni}$  薄膜光催化降解罗丹明 B 及其机理[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(1): 46–53.
- LI Aichang, ZHAO Di, ZHANG Pingping, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(1): 46–53.
- [4] MEI F F, DAI K, ZHANG J, F, et al. Ultrathin indium vanadate/cadmium selenide-amine step-scheme heterojunction with interfacial chemical bonding for promotion of visible-light-driven carbon dioxide reduction[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 608: 1846–1856.
- [5] WANG D, YIN F X, CHENG B, et al. Enhanced photocatalytic activity and mechanism of  $\text{CeO}_2$  hollow spheres for tetracycline degradation[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(9): 2369–2380.
- [6] JIANG Z M, CHEN Q, ZHENG Q Q, et al. Constructing 1D/2D schottky-based heterojunctions between  $\text{Mn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$  nanorods and  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  nanosheets for boosted photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2020, 37(6): 2010059.
- [7] LI X F, ZHANG J F, HUO Y, et al. Two-dimensional sulfur- and chlorine-codoped g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{CdSe}$ -amine heterostructures nanocomposite with effective interfacial charge transfer and mechanism insight[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2021, 280: 119452.
- [8] WANG L X, XIA Y, YU J G. Hydrogen-bond activation of  $\text{N}_2$  molecules and photocatalytic nitrogen fixation[J]. *Chem*, 2021, 7(8): 1983–1985.
- [9] MENG A Y, CHENG B, TAN H Y, et al.  $\text{TiO}_2/\text{polydopamine}$  S-scheme heterojunction photocatalyst with enhanced  $\text{CO}_2$ -reduction selectivity[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2021, 289: 120039.
- [10] LIU L, Z, DAI K, ZHANG J, F, et al. Plasmonic Bi-enhanced

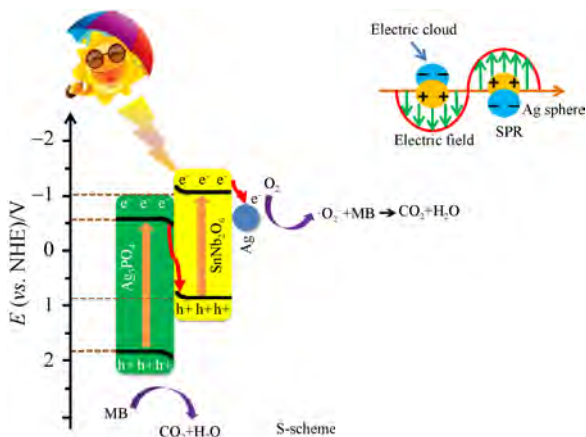


图 10 光催化机理示意图

Fig. 10 Schematic diagram of the photocatalytic mechanism

- ammoniated  $\alpha\text{-MnS}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  S-scheme heterostructure for visible-light-driven  $\text{CO}_2$  reduction[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 604: 844–855.
- [11] ZHANG J F, FU J W, DAI K. Graphitic carbon nitride/antimonene van der Waals heterostructure with enhanced photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction activity[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 116: 192–198.
- [12] MENG A Y, ZHANG L Y, CHENG B, et al. Dual cocatalysts in  $\text{TiO}_2$  photocatalysis[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(30): 1807660.
- [13] WANG P, LI H T, CAO Y J, et al. Carboxyl-functionalized graphene for highly efficient  $\text{H}_2$ -evolution activity of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2021, 37(6): 2008047.
- [14] LOW J, X, DAI B, Z, TONG T, et al. In Situ irradiated X-Ray photoelectron spectroscopy investigation on a direct Z-Scheme  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  composite film photocatalyst[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(6): 1807920.
- [15] WANG P, XU S, Q, XIA Y, et al. Synergistic effect of CoPi-hole and Cu(II)-electron cocatalysts for enhanced photocatalytic activity and photoinduced stability of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(16): 10309–10316.
- [16] YU H G, CAO G Q, CHEN F, et al. Enhanced photocatalytic performance of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  by simultaneous loading of Ag nanoparticles and Fe(III) cocatalyst[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, 160–161: 658–665.
- [17] 徐梦秋, 柴波, 闫俊涛, 等.  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合光催化剂的制备及其光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(1): 93–100.
- XU Mengqiu, CHAI Bo, YAN Juntao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(1): 93–100.
- [18] 樊苗苗, 樊国栋, 郑少芳, 等.  $\text{AgBr}-\text{Ag}_3\text{PO}_4-\text{CSs}$  三元复合光催化剂的制备及性能[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(4): 458–465.
- FAN Miaomiao, FAN Guodong, ZHENG Shaofang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(4): 458–465.
- [19] HU T P, DAI K, ZHANG J F, et al. Noble-metal-free  $\text{Ni}_2\text{P}$  modified step-scheme  $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{CdS}$ -diethylenetriamine for photocatalytic hydrogen production under broadband light irradiation[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, 269: 118844.
- [20] WANG Z W, WANG H, SHI Y Z, et al. CuPd alloy decorated  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  nanosheets as a multifunctional photocatalyst for semihydrogenation of phenylacetylene under visible light[J]. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132018.
- [21] LOW J X, YU J G, JARONIEC M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(20): 1601694.
- [22] XU Q, ZHANG L, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1543–1559.
- [23] SAYED M, YU J G, LIU G, et al. Non-noble plasmonic metal-based photocatalysts[J]. *Chem Rev*, 2022, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00473>.
- [24] HUANG Y, MEI F F, ZHANG J F, et al. Construction of 1D/2D  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ /porous g- $\text{C}_3\text{N}_4$  S-Scheme heterojunction with enhanced photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2021, 38(7): 2108028.
- [25] ZHANG L Y, ZHANG J J, YU H G, et al. Emerging S - Scheme photocatalyst[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(11): 2107668.
- [26] SHEN R C, LU X Y, ZHENG Q Q, et al. Tracking S-Scheme charge transfer pathways in  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CdS}$   $\text{H}_2$  - evolution photocatalysts[J]. *Sol RRL*, 2021, 5(7): 2100177.
- [27] DENG H Z, FEI X G, YANG Y, et al. S-scheme heterojunction based on p-type  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  and n-type  $\text{ZnO}$  with improved photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction activity[J]. *Chem Eng J*, 2021, 409: 127377.
- [28] ZHANG J F, LV J L, DAI K, et al. Facile and green synthesis of novel porous g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  composite with enhanced visible light photocatalysis[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(1): 1522–1529.
- [29] HUANG M, LIU J X, HUANG P, et al. Self-assembly synthesis of  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ /amino-functionalized graphene nanocomposite as high-rate anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(2): 452–432.
- [30] KE X C, ZHANG J F, DAI K, et al. Integrated S - scheme heterojunction of amine - functionalized 1D CdSe nanorods anchoring on ultrathin 2D  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  nanosheets for robust solar - driven  $\text{CO}_2$  conversion[J]. *Sol RRL*, 2021, 5(4): 2000805.
- [31] YANG H, ZHANG J F, DAI K. Organic amine surface modified one-dimensional  $\text{CdSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ -diethylenetriamine/two-dimensional  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  S-scheme heterojunction with promoted visible-light-driven photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction[J]. *Chin J Catal*, 2022, 43(2): 255–264.
- [32] HUANG Y, ZHANG J F, DAI K, et al. Efficient solar-driven  $\text{CO}_2$  reduction on aminated 2D/2D  $\text{BiOBr}/\text{CdS}$ -diethylenetriamine S-scheme heterojunction[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(6): 8423–8432.
- [33] MEI F F, LI Z, DAI K, et al. Step-scheme porous g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$ -DETA composites for efficient and stable photocatalytic  $\text{H}_2$  production[J]. *Chin J Catal*, 2020, 41(1): 41–49.
- [34] XUN S H, ZHANG Z Y, WANG T Y, et al. Synthesis of novel metal nanoparticles/ $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  nanosheets plasmonic nanocomposite photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity and mechanism insight[J]. *J Alloys Compd*, 2016, 685: 647–655.
- [35] ZHANG Z Y, JIANG D L, LI D, et al. Construction of  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  nanosheet/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  nanosheet two-dimensional heterostructures with improved photocatalytic activity: Synergistic effect and mechanism insight[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2016, 183: 113–123.
- [36] VALLEJO W, CANTILLO A, DÍAZ-URIBE C. Methylene blue photodegradation under visible irradiation on Ag-doped  $\text{ZnO}$  thin films[J]. *Int J Photoenergy*, 2020, 2020: 1–11.
- [37] 黄飞, 李祺, 罗森, 等.  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{MIL-125}$  复合纳米材料的制备及光催化活性[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(6): 1167–1175.
- HUANG Fei, LI Qi, LUO Sen, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(6): 1167–1175.