

## 离子液体辅助制备 AgCl/Ag<sub>2</sub>O 复合光催化剂

张英<sup>a</sup>, 陈彦百<sup>b</sup>, 李敏娇<sup>b</sup>, 张述林<sup>b\*</sup>, 王亚芹<sup>b</sup>  
(四川轻化工大学 化学与环境工程学院<sup>a</sup> 化学工程学院<sup>b</sup>, 四川 自贡 643000)

**摘要:** 在离子液体[CPMIm]Cl辅助下, 采用沉淀法原位制备了 AgCl/Ag<sub>2</sub>O 复合光催化剂。采用 X 射线衍射仪(XRD)、能量散射光电子能谱(EDS)、扫描电镜(SEM)、比表面仪(BET)和紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)等对 AgCl/Ag<sub>2</sub>O 复合光催化剂结构、组成、形貌、比表面积和光吸收性能进行了表征; 运用表面光电压谱(SPS)对异质结光催化剂的光生电荷分离特性进行了研究。考察了 AgCl/Ag<sub>2</sub>O 复合光催化剂对模拟污染物甲基橙的光催化降解性能。结果表明, AgCl 的存在抑制了 Ag<sub>2</sub>O 颗粒的生长, 增加了复合光催化剂的比表面积和孔容积。AgCl 与 Ag<sub>2</sub>O 的原位复合有效提高了复合光催化剂光生 e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> 对分离速率, 增强了复合光催化剂对甲基橙的光催化降解。捕获测试表明 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 是光催化降解甲基橙的主要活性自由基。

**关键词:** 光催化; AgCl/Ag<sub>2</sub>O; 异质结; 光生电荷分离

**中图分类号:** TQ013.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)04-0037-06

### Ionic liquid-assisted preparation of AgCl/Ag<sub>2</sub>O composite photocatalyst

ZHANG Ying<sup>a</sup>, CHEN Yan-bai<sup>b</sup>, LI Min-jiao<sup>b</sup>, ZHANG Shu-lin<sup>b\*</sup>, WANG Ya-qin<sup>b</sup>  
(College of Chemistry and Environmental Engineering<sup>a</sup>, College of Chemical Engineering<sup>b</sup>,  
Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, Sichuan, China)

**Abstract:** AgCl/Ag<sub>2</sub>O composite photocatalysts were *in-situ* fabricated with the assistance of ionic liquid [CPMIm]Cl, and then were characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET), UV/Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). Surface photovoltage spectrometer (SPS) was used to study the separation of photoinduced carriers. Using methyl orange as the model pollutant, the photocatalytic activities of AgCl/Ag<sub>2</sub>O heterostructures were investigated under simulated sunlight irradiation. The results indicate that the presence of AgCl in the composites significantly inhibited the growth of Ag<sub>2</sub>O particles, providing high specific surface area and large pore volume for the photocatalytic reaction. The separation rate of photoinduced e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> pairs was effectively boosted by coupling AgCl with Ag<sub>2</sub>O, accelerating the formation of ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> and promoting the degradation of methyl orange. ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> is the main active free radicals during the photocatalytic degradation process of methyl orange.

**Key words:** photocatalysis; AgCl/Ag<sub>2</sub>O; heterostructures; charge separation

伴随着工业化和城市化的巨大进步, 粗放式发展带来严峻的环境污染问题, 开发绿色安全、低能耗和低成本的环境污染物处理技术是人类社会可持

续发展的紧迫需求<sup>[1-2]</sup>。在众多环保技术中, 基于半导体材料的光催化技术在大气净化和污水处理领域最具应用潜力<sup>[3-5]</sup>。光催化剂是研究光催化技术的核

收稿日期: 2022-05-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(22064005); 钒钛资源综合利用四川省重点实验室项目(2018FTSZ15)

第一作者: 张英, 女, 副教授。研究方向: 光电分析及光电催化研究。E-mail: zhyrw@163.com

\*通信作者: 张述林, 男, 教授。研究方向: 光催化研究。E-mail: zsl16938@126.com。

心, 光催化剂在光照作用下可以产生活性自由基( $h^+$ 、 $\cdot O_2$ 和 $\cdot OH$ 等), 这些活性自由基可将有机污染物矿化为无害的无机物<sup>[6-7]</sup>。

$TiO_2$ 具有光活性好、无毒、化学稳定性好等特点, 是一种典型的半导体光催化剂<sup>[8]</sup>。但是  $TiO_2$ 的禁带宽度为 3.0~3.2 eV, 需要紫外光才能将其价电子激发至导带产生电子/空穴对( $e^-/h^+$ ), 这极大限制了  $TiO_2$ 对太阳光的有效利用。银是相对廉价的贵金属, 在实际的光催化应用过程中具成本优势<sup>[9-10]</sup>, 窄带隙半导体  $Ag_2O$ 的禁带宽度仅为 1.0~1.46 eV, 可见光即可激发其价电子产生光生载流子。 $Ag_2O$ 还具有易于制备、稳定性好、环境友好等优点, 在光催化领域表现出良好的应用前景<sup>[11-14]</sup>。但是  $Ag_2O$ 作为光催化剂的缺点在于其光生载流子易复合、寿命短、光量子效率低, 导致光催化活性低。对  $Ag_2O$ 进行修饰改性, 促进光生  $e^-/h^+$ 的有效分离、延长其寿命, 使其能够有效参与光催化反应是  $Ag_2O$ 光催化剂应用的关键。研究表明, 催化剂表面状态对光生  $e^-/h^+$ 的分离和复合有显著影响<sup>[15-16]</sup>。不同半导体紧密接触后会形成异质结界面, 由于半导体费米能级和功函的差异, 在界面的两侧会产生内建电场。内建电场的存在可以有效提高光生电荷的分离, 延长光生电荷寿命, 提高光催化活性<sup>[17-19]</sup>。

本工作拟在离子液体 1-脯丙基-3-甲基咪唑氯盐([CPMIm]Cl)辅助下, 采用化学沉淀法制备  $AgCl/Ag_2O$ 光催化剂。[CPMIm]Cl中的有机阳离子可以起到表面活性剂作用对  $Ag_2O$ 形貌进行调控, 其无机 Cl<sup>-</sup>则可以与  $Ag^+$ 离子反应生成  $AgCl$ 沉淀, 并对  $Ag_2O$ 进行原位修饰得到  $AgCl/Ag_2O$ 复合光催化剂。研究  $AgCl/Ag_2O$ 催化剂光生电荷分离效应, 模拟太阳光照射考察对甲基橙的催化降解性能。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及仪器

实验所用氢氧化钠(NaOH)、硝酸银( $AgNO_3$ )、苯醌(BQ)、草酸铵(AO)、异丙醇(IPA)、甲基橙(MO)、氯化硝基四氮唑蓝(NBT)、氯化银( $AgCl$ )均为分析纯成品试剂。离子液体 1-脯丙基-3-甲基咪唑氯盐([CPMIm]Cl)由兰州化物所提供。所有溶液由二次去离子水配制。

催化剂物相结构和元素组成由 X 射线衍射仪(XRD, DX-2600X)和能量散射光电子能谱(EDS, XFlash Detectorm 410-M)测试表征; 催化剂纳米粒

子形貌由扫描电镜观察(SEM, VEGA 3 SBU); 比表面测试仪(BET, SSA-4200)分析各催化剂的比表面积; 光生  $e^-/h^+$ 分离速率用表面光电压谱(SPS, MODEL SR540)表征; 光响应能力用紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS, UH-4150)表征。

### 1.2 催化剂的制备

用 50 mL 去离子水溶解 3.66 g  $AgNO_3$  配制  $AgNO_3$  溶液; 分别将 0、0.0366、0.0732、0.1098、0.1464 g 的[CPMIm]Cl 离子液体溶于 10 mL 去离子水形成溶液。在磁力搅拌下, 将不同浓度的离子液体溶液和 6 mL NaOH 溶液(4.0 mol/L)同时缓慢注入  $AgNO_3$  溶液, 得质量比( $m$ [CPMIm]Cl): $m$ ( $AgNO_3$ )分别为 0.0%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%的混合液。混合后持续搅拌 2.5 h, 将所得悬浊液抽滤、洗涤、干燥、研磨, 得到系列催化剂样品, 标记为  $Ag_2O$ 、1%  $AgCl/Ag_2O$ 、2%  $AgCl/Ag_2O$ 、3%  $AgCl/Ag_2O$ 、4%  $AgCl/Ag_2O$ 。

### 1.3 光催化性能测试

光催化剂催化性能以对甲基橙溶液的降解效果来评价(以脱色率表示)。具体操作为: 取 50 mL 甲基橙溶液(10 mg/L)于石英试管中, 加入 0.05 g  $AgCl/Ag_2O$ 光催化剂, 在磁力搅拌下置于光化学分析仪内(Phchem III, 北京纽比特科技), 用 500 W 氙灯模拟太阳光照射。间隔取样, 对反应混合物进行高速离心分离, 测定上层清液在 464 nm 波长处的吸光度。甲基橙溶液脱色率( $\eta$ )按式(1)计算:

$$\eta = (A_0 - A) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中  $A_0$ 为降解前甲基橙溶液吸光度,  $A$ 为光照降解后甲基橙溶液吸光度。

为测定  $AgCl/Ag_2O$ 异质结光催化降解反应中的活性自由基, 分别加入不同的捕获剂异丙醇、苯醌或草酸铵到降解反应混合物中进行降解反应。捕获剂在光催化反应体系中的浓度为 0.2 mmol/L。用 0.05 mmol/L 氯化硝基四氮唑蓝进一步测试催化剂产 $\cdot O_2$ 的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品物相和组成

为表征异质结催化剂的物相和组成特征, 对  $AgCl$ 成品试剂、 $Ag_2O$ 成品试剂和系列  $AgCl/Ag_2O$ 催化剂样品进行了 XRD 表征, 并对 3%  $AgCl/Ag_2O$ 进行能谱扫描, 结果如图 1、图 2 所示。

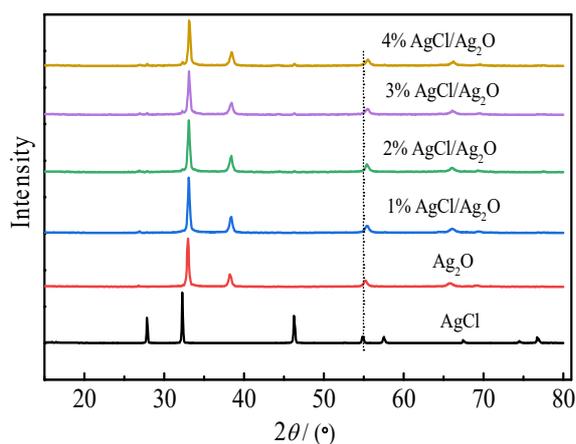
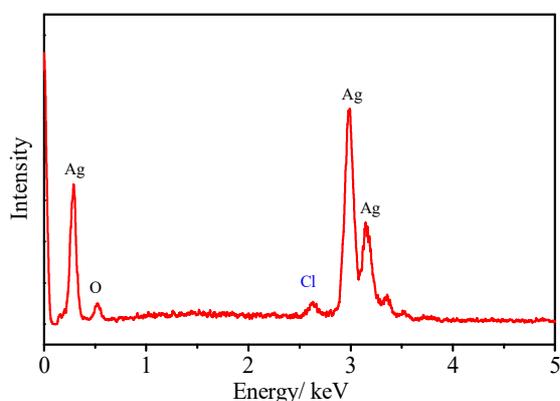


图1 系列样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the series samples

图2 3% AgCl/Ag<sub>2</sub>O 样品的 EDS 图谱Fig.2 EDS patterns of 3% AgCl/Ag<sub>2</sub>O sample

由图 1 可以看出, Ag 元素在催化剂中主要以 Ag<sub>2</sub>O (PDF#43-0997)形式存在。随着反应液中 [CPMIm]Cl 离子液体含量增加, 催化剂中 AgCl (PDF#31-1238)的衍射峰逐渐增强, 表明 Ag<sub>2</sub>O 和 AgCl 同时存在于光催化剂中。AgCl 负载于 Ag<sub>2</sub>O 后, Ag<sub>2</sub>O 和 AgCl 特征衍射峰有不同程度的偏移(虚线), 说明 AgCl 不只是简单的沉淀复合物, 而是形

成了具有强相互作用的 AgCl/Ag<sub>2</sub>O 异质结。图 2 能谱结果显示 3% AgCl/Ag<sub>2</sub>O 催化剂中不仅存在 Ag 和 O, 还含有 Cl, 证实成功制备了异质结催化剂。

## 2.2 样品的形貌和比表面积

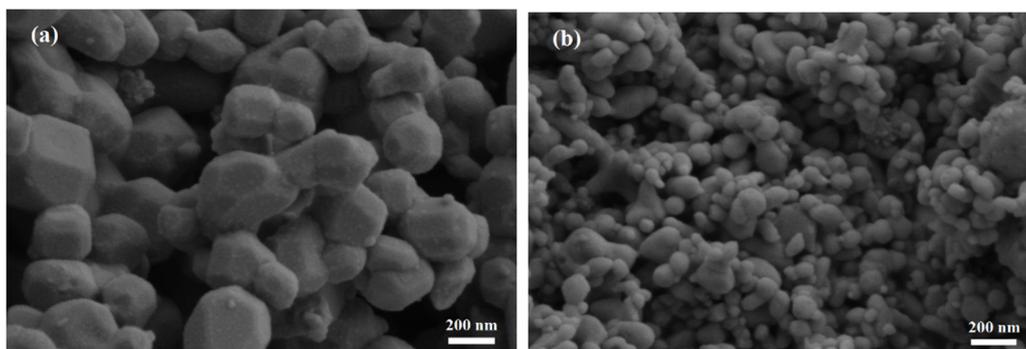
观察了 Ag<sub>2</sub>O 和 3% AgCl/Ag<sub>2</sub>O 两种样品的 SEM 形貌, 如图 3 所示。

由图 3 可以看出, Ag<sub>2</sub>O 和 3% AgCl/Ag<sub>2</sub>O 均为类球形颗粒, 但 Ag<sub>2</sub>O 颗粒直径较大, 在 200 nm 左右。在离子液体存在下有 AgCl 生成, 且生成的 AgCl 与 Ag<sub>2</sub>O 原位形成异质结, 催化剂形貌也发生显著变化。3% AgCl/Ag<sub>2</sub>O 复合催化剂样品颗粒细化, 大部分颗粒直径处于 80 nm 以下, 较小的尺寸必然增大催化剂的比表面积, 增加催化剂的活性位, 有利于反应物在催化剂表面的吸附, 对表面光催化反应起到积极作用。复合催化剂颗粒尺寸也存在多级分布的特点, 催化剂有多种大小不一的颗粒, 大颗粒之间的孔隙可以被小尺寸颗粒充分填充, 从而细化催化剂颗粒间的孔道结构。经测定, Ag<sub>2</sub>O 和 3% AgCl/Ag<sub>2</sub>O 的比表面积分别为 56.1 和 60.0 m<sup>2</sup>/g, 孔容积分别为 0.0207 和 0.0224 mL/g, 表明 AgCl/Ag<sub>2</sub>O 异质结催化剂具有更优的形貌结构。

## 2.3 样品的光电特性

为表征 AgCl/Ag<sub>2</sub>O 异质结催化剂对太阳光的利用能力和光生电荷分离特性, 对样品进行了紫外-可见漫反射光谱和表面光电电压表征, 结果如图 4 所示。

由图 4(a)可知, 所有样品对紫外光均具有较好的光吸收性能, 但是 AgCl 在 400 nm 后的可见光区光吸收作用锐减, 而 Ag<sub>2</sub>O 作为窄带半导体则具有良好的可见光吸收性能, AgCl 与 Ag<sub>2</sub>O 复合形成异质结后进一步增强了对可见光区的光吸收。进一步对比测定, 由图 4(b)所示的 SPS 图谱可以看出, Ag<sub>2</sub>O 和 AgCl/Ag<sub>2</sub>O 在可见光区表现出明显的表面光电响应, 尤其是 AgCl/Ag<sub>2</sub>O 复合催化剂的表面光

图3 Ag<sub>2</sub>O(a)和 AgCl/Ag<sub>2</sub>O(b)样品的 SEM 图像Fig.3 SEM images of Ag<sub>2</sub>O (a) and 3% AgCl/Ag<sub>2</sub>O (b) samples

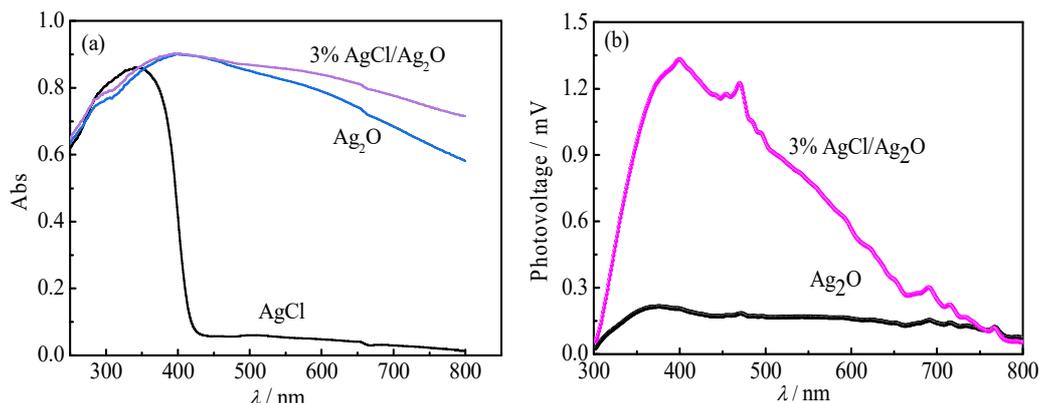


图 4 样品的紫外-可见漫反射光谱(a)和表面光电压谱(b)

Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance spectra (a) and surface photovoltage responses (b) of the samples

电压显著增加,表明光激发半导体所产生的电子/空穴对( $e^-/h^+$ )得到了有效分离,从而能够产生更多的活性自由基,具有更好的催化性能,促进有机污染物的降解反应。

## 2.4 催化性能评价

### 2.4.1 活性自由基的确定

为确定甲基橙降解过程中的活性自由基,在 3% AgCl/Ag<sub>2</sub>O 催化降解体系中分别加入异丙醇、苯醌和草酸铵进行捕获测试,结果列于表 1。

表 1 3% AgCl/Ag<sub>2</sub>O 异质结催化剂的捕获实验结果

Tab.1 Effect of the different scavenger on decolorization efficiency of methyl orange on 3% AgCl/Ag<sub>2</sub>O heterojunctions

捕获剂	捕集对象	甲基橙降解率
空白	/	66%
异丙醇	$\cdot\text{OH}$	62%
草酸铵	$h^+$	41%
苯醌	$\cdot\text{O}_2^-$	18%

由表 1 可以看出,在不含捕获剂的光催化降解体系中,经 5 min 光照射后,无捕获剂时甲基橙脱色率为 66%;加入异丙醇(IPO)捕获剂后,脱色率为 62%,说明降解过程中没有 $\cdot\text{OH}$ 自由基产生或者 $\cdot\text{OH}$ 自由基所起作用可以忽略不计;加入草酸铵(AO)捕获剂时,甲基橙脱色率下降至 41%,说明 $h^+$ 在甲基橙降解过程中起到了一定作用;加入苯醌(BQ)捕获剂,甲基橙脱色率急剧下降至 18%,说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 离子是促使甲基橙降解的主要活性自由基。

进一步用氯化硝基四氮唑蓝测试,比较不同光催化体系中 $\cdot\text{O}_2^-$ 离子浓度,结果如图 5 所示。由图 5 可见,0.05 mmol/L NBT 溶液在 260 nm 处有明显的

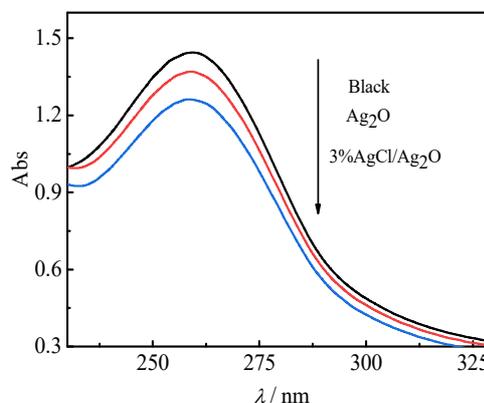


图 5 不同光催化体系的 NBT 的紫外-可见吸收光谱

Fig.5 The UV-Vis spectra of NBT solution in the different photocatalytic systems after visible light irradiation for 5 min

吸收峰,光照 5 min 后, NBT 在各光催化降解体系中的吸收强度有明显的降低。这是由于 AgCl/Ag<sub>2</sub>O 复合光催化剂在模拟太阳光照射下,所产生的 $e^-/h^+$ 发生有效分离,光生电子 $e^-$ 与 $\text{O}_2$ 反应,生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 会与 NBT 发生化学作用而降低 NBT 浓度。低的 NBT 浓度对应于高的 $\cdot\text{O}_2^-$ 浓度。 $\cdot\text{O}_2^-$ 来源于光生电子与吸附在催化剂表面的 $\text{O}_2$ 的反应。由于氧气是过量的,高的 $\cdot\text{O}_2^-$ 浓度对应高的光生电荷分离速率,这与前文(2.3)表面光电压测试结果一致。

### 2.4.2 催化性能对比分析

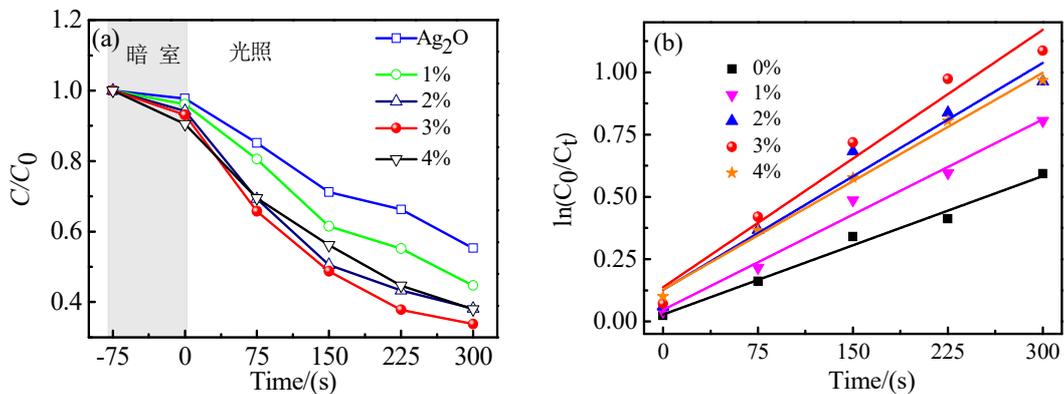
催化剂的光催化性能由模拟太阳照射下对甲基橙的催化降解脱色率来评价,结果列于表 2。由表 2 可以看出,在暗态情况下催化剂对甲基橙吸附所引起的脱色率在 0.2~2%,完全可以忽略不计;而在氙灯照射 5 min 后,Ag<sub>2</sub>O 催化剂上甲基橙的脱色率达到 45%,AgCl 与 Ag<sub>2</sub>O 的复合则可进一步提升催化剂光催化性能,[CPMIm]Cl 离子液体加入量为 3%

**表 2 催化剂在光照或暗态吸附 5 min 后对甲基橙的脱色率**  
Tab.2 Decolorization and absorption efficiency of methyl orange over Ag<sub>2</sub>O and AgCl/Ag<sub>2</sub>O heterojunctions after 5 min

催化剂	吸附脱色率	降解脱色率
Ag <sub>2</sub> O	0.2	45
1% AgCl/Ag <sub>2</sub> O	0.4	57
2% AgCl/Ag <sub>2</sub> O	1.5	61
3% AgCl/Ag <sub>2</sub> O	2	66
4% AgCl/Ag <sub>2</sub> O	1.5	63

时所制备 3% AgCl/Ag<sub>2</sub>O 对甲基橙的脱色率达到 66%，显示出 AgCl 与 Ag<sub>2</sub>O 之间具有良好的协同催化作用，形成的异质结可以提高催化剂光响应、加速光生电荷的分离，从而提高了光催化性能。

进一步考察研究了光催化降解下的动力学参数。如图 6 所示。图 6(a)所示为不同催化剂光催化降解甲基橙浓度随时间变化图，可以看出在 3% AgCl/Ag<sub>2</sub>O 催化剂作用下，甲基橙浓度下降速度最明显。对数据做进一步处理，发现  $\ln(C_0/C_t)$  与时间  $t$  之间存在较好线性关系(如图 6(b)，相关系数和速率常数如表 3 所列)，表明甲基橙降解符合一级反应动力学，甲基橙在 Ag<sub>2</sub>O 表面光催化降解速率常数为 0.00185 s<sup>-1</sup>，加入 AgCl 复合后速率常数均有不同程度提高，其中增幅最大的 3% AgCl/Ag<sub>2</sub>O 催化剂速率常数为 0.00344 s<sup>-1</sup>(这也是前文选用该样品作为比对的原因)，显示出 AgCl 与 Ag<sub>2</sub>O 的复合有效增强了光催化性能。



(a) 光催化浓度变化响应(Photocatalytic performances); (b) 一级反应拟合曲线(Fitted first-order kinetic curves)

**图 6 Ag<sub>2</sub>O 和 AgCl/Ag<sub>2</sub>O 催化剂降解甲基橙的动力学测试**

Fig.6 Kinetic test of methyl orange over Ag<sub>2</sub>O and AgCl/Ag<sub>2</sub>O samples

**表 3 系列催化剂催化降解甲基橙的一级反应动力学拟合**  
Tab.3 First-order kinetic fitting of methyl orange decomposed over the series catalyts

催化剂	速率常数/(s <sup>-1</sup> )	相关系数( <i>r</i> )
Ag <sub>2</sub> O	0.00185	0.9919
1% AgCl/Ag <sub>2</sub> O	0.00255	0.9919
2% AgCl/Ag <sub>2</sub> O	0.00304	0.9737
3% AgCl/Ag <sub>2</sub> O	0.00344	0.9806
4% AgCl/Ag <sub>2</sub> O	0.00290	0.9960

### 3 结论

1) 在 Ag<sub>2</sub>O 制备体系中加入[CPMIm]Cl 离子液体，原位制备出 AgCl/Ag<sub>2</sub>O 复合催化剂。AgCl/Ag<sub>2</sub>O 催化剂具有多级微粒分布、更小的颗粒

尺寸、更高的比表面积和更大的孔容积。

2) AgCl/Ag<sub>2</sub>O 催化剂具有良好的可见光响应，其光生 e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>能进行有效分离；·O<sub>2</sub>是甲基橙降解中的主要活性自由基。

3) AgCl 与 Ag<sub>2</sub>O 复合能显著提高光催化性能，制备过程中当离子液体与硝酸银的质量比为 3.0% 时制备得到的复合催化剂具有最高的光催化活性，其活性是 Ag<sub>2</sub>O 的 1.85 倍。

### 参考文献:

- [1] LI C, SUN Z, ZHANG W, et al. Highly efficient g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/kaolinite composite with novel three-dimensional structure and enhanced visible light responding ability towards ciprofloxacin and *S. aureus*[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 272-282.

- [2] 宁湘, 武月桃, 王续峰, 等. 石墨相氮化碳/二氧化锡复合材料的制备及光催化性能[J]. 无机化学学报, 2019, 35(12): 2243-2252.  
NING X, WU Y T, WANG X F, et al. Preparation and photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> composite[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2019, 35(12): 2243-2252.
- [3] BAGHERI S, TERMEHYOUSEF A, DO T O. Photocatalytic pathway toward degradation of environmental pharmaceutical pollutants: structure, kinetics and mechanism approach[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7: 4548-4569.
- [4] LIANOS P. Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 210: 235-254.
- [5] 吴琦琪, 乔玮, 苏韧. 异相光催化技术在能源与环境及有机合成领域的研究进展[J]. 科学通报, 2019, 64: 3309-3326.  
WU Q Q, QIAO W, SU R. Recent development in heterogeneous photocatalysis in energy, environmental and synthetic chemistry applications[J]. Chinese Science Bulletin, 2019, 64: 3309-3326.
- [6] MA D, ZHONG J, LI J, et al. Preparation and photocatalytic performance of MWCNTs/BiOCl: Evidence for the superoxide radical participation in the degradation mechanism of phenol[J]. Applied Surface Science, 2019, 480: 395-403.
- [7] NOSAKA Y, NOSAKA A Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 2017, 117: 11302-11336.
- [8] 郭梅, 任学昌, 王建钊, 等. TiO<sub>2</sub>/pg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合催化剂的制备及光催化性能[J]. 中国环境科学, 2019, 39(12): 5119-5125.  
GUO M, REN X C, WANG J Z, et al. Preparation and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>/pg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalyst[J]. China Environmental Science, 2019, 39(12): 5119-5125.
- [9] DING K, YU D, WANG W, et al. Fabrication of multiple hierarchical heterojunction Ag@AgBr/BiPO<sub>4</sub>/r-GO with enhanced visible-light-driven photocatalytic activities towards dye degradation[J]. Applied Surface Science, 2018, 445: 39-49.
- [10] 司玉军, 李敏娇, 熊中平, 等. Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 修饰 TiO<sub>2</sub> 增强其光催化降解甲基橙研究[J]. 贵金属, 2018, 39(3): 14-19.  
SI Y J, LI M J, XIONG Z P, et al. Enhancing the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by the modification of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>[J]. Precious Metals, 2018, 39(3): 14-19.
- [11] FAN G, DU B, ZHOU J, et al. Stable Ag<sub>2</sub>O/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> p-n heterojunction photocatalysts for efficient inactivation of harmful algae under visible light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 265: 118610.
- [12] 吴兆美, 曾娅, 王晓燕, 等. 掺硼氧化银光催化剂制备及降解模拟印染废水[J]. 环境工程学报, 2016, 10: 2847-2854.  
WU Z M, ZENG Y, WNG X Y, et al. Preparation and application of boron-doped Ag<sub>2</sub>O photocatalyst for degradation of simulated dyeing wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10: 2847-2854.
- [13] RIBEIRO R A P, OLIVEIRA M C, BOMIO M R D, et al. Connecting the surface structure, morphology and photocatalytic activity of Ag<sub>2</sub>O: An in depth and unified theoretical investigation[J]. Applied Surface Science, 2020, 509: 145321.
- [14] 段帅, 蒋阮经, 陈怡, 等. α-FeOOH/Ag<sub>2</sub>O 复合光催化剂的制备与研究[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(7): 136-140.  
DUAN S, JIANG R J, CHEN Y, et al. Synthesis and study of α-FeOOH/Ag<sub>2</sub>O composite photocatalyst[J]. Environmental Science and Technology, 2019, 42(7): 136-140.
- [15] ZHENG X, YANG Q, HUANG S, et al. Enhanced separation efficiency of photo-induced charge pairs and sunlight-driven photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> prepared with the assistance of NH<sub>4</sub>Cl[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017, 83: 174-180.
- [16] MA D, ZHONG J, LI J, et al. Enhanced photocatalytic activity of BiOCl by C70 modification and mechanism insight[J]. Applied Surface Science, 2018, 443: 497-505.
- [17] DAS BRAHAMI, DAS BISWAJIT, DAS NIRMAYLA S, et al. Novel Ag<sub>2</sub>O-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> type II p-n heterojunction as an efficient water cleanser for green cleaning technology[J]. Applied Surface Science, 2020, 515: 145958.
- [18] YU C, LI G, KUMAR S, et al. Phase transformation synthesis of novel Ag<sub>2</sub>O/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> heterostructures with high visible light efficiency in photocatalytic degradation of pollutants[J]. Advanced Materials, 2013, 26: 892-898.
- [19] 任旺, 李敏娇, 张述林. AgI/BiPO<sub>4</sub> 异质结的原位制备及光催化性能[J]. 贵金属, 2022, 43(3): 1-6.  
REN W, LI M J, ZHANG S L. Study on in-situ fabrication and photocatalytic performance of AgI/BiPO<sub>4</sub> heterojunctions[J]. Precious Metals, 2022, 43(3): 1-6.