

文章编号:1674-9669(2019)02-0052-10 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2019.02.008

引文格式:张萌迪,陈范云,马小帅,等. 纳微结构 Ag_2CO_3 光催化材料的制备及其在光催化的应用[J]. 有色金属科学与工程,2019,10(2):52-61.

纳微结构 Ag_2CO_3 光催化材料的制备 及其在光催化的应用

张萌迪, 陈范云, 马小帅, 杨凯, 余长林

(江西理工大学冶金与化学工程学院,江西 赣州 341000)

摘要: Ag_2CO_3 是近年来发现的一种新型的可见光响应光催化剂,对甲基橙(MO)、罗丹明 B(RhB)和亚甲基蓝(MB)等染料和苯酚等有机物都具有较高的光催化降解能力.然而,在光催化反应过程中, Ag_2CO_3 晶体中的 Ag^+ 会被自身的光生电子(e^-)还原形成金属 Ag 单质,随着反应的进行,样品的稳定性和光催化效果迅速降低.贵金属沉积、非金属掺杂和形成异质结等方法,可以使 Ag_2CO_3 的光吸收得到扩展,同时促进光生电子空穴对的分离,从而提升 Ag_2CO_3 的抗光腐蚀性能和对污染物的降解效率.通过不同的物理和化学方法调控 Ag_2CO_3 催化材料的形貌、晶粒尺寸和晶体缺陷等,可以提升其比表面积和光生电子空穴的传输效率,进而提高其光催化活性.文中归纳了近年来 Ag_2CO_3 光催化材料的研究进展,分析了 Ag_2CO_3 光催化的特点,阐述了一系列提升 Ag_2CO_3 光催化性能的方法,并对 Ag_2CO_3 光催化材料的研究进行了总结与展望.

关键词: Ag_2CO_3 ; 形貌调控; 异质结; 抗光腐蚀性; 电子空穴对

中图分类号: O643.36; TB331 **文献标志码:** A

Preparation and application of nano-micro Ag_2CO_3 photocatalytic materials

ZHANG Mengdi, CHEN Fanyun, MA Xiaoshuai, YANG Kai, YU Changlin

(School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Ag_2CO_3 is a new type of visible light responsive photocatalyst discovered in recent years, which with efficient photodegradation ability for methyl orange (MO), rhodamine B (RhB), methylene blue (MB) dyes and phenols. But, Ag^+ in Ag_2CO_3 is easy to be reduced Ag by the photogenerated e^- , which induced the fast photocorrosion and poor stability in the photocatalytic reaction process. The light absorption region, the stability and photocatalytic activities of Ag_2CO_3 semiconductor can be extended by noble metal deposition, nonmetal doping and formation of heterojunction, meanwhile, the separation of photo-generated electron-hole pairs can also be promoted. The physical properties such as morphology, crystal size and crystal defects of Ag_2CO_3 can be controlled by different physical and chemical methods to obtain high specific surface area, unique morphology and high separation efficiency of photo-generated electron holes and superior photocatalytic activity. The research progress of Ag_2CO_3 nano photocatalyst is reviewed and its photocatalytic character is analyzed. The strategies for enhancing the photocatalytic activity and stability of Ag_2CO_3 are summarized and discussed, and the research prospect of Ag_2CO_3 nano-micro photocatalyst is proposed.

Keywords: Ag_2CO_3 ; morphology control; heterojunction; corrosion resistance; electron-hole pairs

收稿日期:2018-12-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21567008, 21707055); 江西省 5511 科技创新人才计划资助项目(20165BCB18014); 江西省主要学科学术带头人资助项目(20172BCB22018); 江西理工大学清江学者特聘教授计划资助项目; 江西省自然科学基金资助项目(20161BAB203090)

通信作者: 余长林(1974-),男,教授,主要从事纳米催化材料与光催化技术及其应用研究, E-mail: yuchanglinjx@163.com.

随着工业化和城市化程度加大以及人口急剧增长,清洁水源的需求变得越来越迫切^[1-2]. 由于污染物不断大量排放到自然水循环中,水污染日益严重. 因此,废水的再利用和再循环十分必要^[3-6]. 在过去的几十年里,各种不同的废水处理技术不断被开发出来,如化学反应、吸附和微生物代谢等. 然而,这些传统的有机废水处理技术通常会带来二次污染或者很难实现有机污染物的高效和深度处理.

光催化是一种通过光触发实现化学反应的高级氧化技术. 光催化降解有机污染物可以克服传统化学氧化降解不彻底、易产生中间产物的缺点,具有较强的深度净化能力,被认为是未来水体污染物处理的绿色化学技术^[7-26]. 光催化可以利用太阳光,在固体光催化剂的作用下去除水中的有机污染物和有害细菌. 光催化处理水体有机污染物的关键是开发高效、廉价的光催化剂. Ag_2CO_3 半导体的禁带宽度窄、能强烈吸收可见光,在可见光下通常表现出良好的光催化活性,同时具有很强的抗菌性. 因此 Ag_2CO_3 光催化剂成为近年来光催化的研究热点^[27-34].

1 Ag_2CO_3 半导体的结构及光催化特征

Ag_2CO_3 的带隙能约为 2.50 eV, 计算出 Ag_2CO_3 光催化剂所需要的入射光最大的波长为 496 nm, 因此 Ag_2CO_3 可被可见光激发,能很好地利用太阳光中的可见光部分. 在可见光照射下, Ag_2CO_3 晶体对多种染料(罗丹明 B(RhB)、亚甲基蓝(MB)、甲基橙(MO))和苯酚等有机污染物具有高效的降解能力^[35]. 然而,在光催化反应过程中,随着反应时间的延长, Ag_2CO_3 晶体中的 Ag^+ 会被自身的光生电子(e^-)还原形成金属 Ag 单质, Ag_2CO_3 表面会被 Ag 单质所覆盖,发生光腐蚀而迅速失去活性. 因此,在 Ag_2CO_3 的光催化反应过程中,通常需要牺牲试剂,如 Na_2CO_3 和 AgNO_3 等延长它的使用时间. Ag_2CO_3 的易光腐蚀性^[36]阻碍了其广泛使用.

Ag_2CO_3 光催化剂的光催化反应过程如图 1 所示.

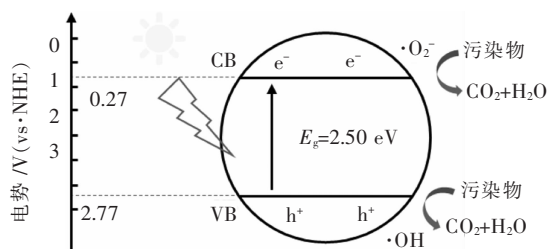


图 1 Ag_2CO_3 晶体的能级结构和光催化过程示意

Fig. 1 Energy band structure and photocatalytic reaction process of Ag_2CO_3

2 Ag_2CO_3 光催化剂的性能改进

光催化剂的形貌、金属沉积/非金属掺杂、晶体结构、表面性能以及异质结修饰等^[37-47]对半导体的光催化性能影响很大. 解决 Ag_2CO_3 不稳定和易光腐蚀的问题,提高 Ag_2CO_3 光催化剂的实际应用性能是其研究重点. 各种研究表明,控制 Ag_2CO_3 半导体催化剂的形貌、晶体尺寸和比表面积等物理性能可以有效地提高 Ag_2CO_3 稳定性和光催化性能;同时贵金属沉积、非金属元素掺杂、半导体复合构建异质结也是提高其光催化活性有效的方法.

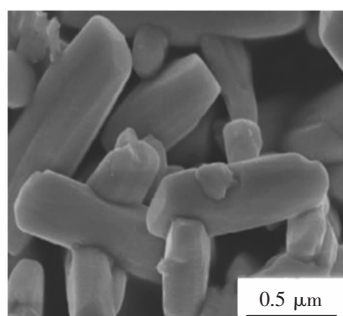
2.1 Ag_2CO_3 的形貌和粒径控制

Xu 等^[48]利用 AgNO_3 和 Na_2CO_3 通过沉淀法制备了碳酸银(Ag_2CO_3)微米棒,形貌如图 2(a)所示. 研究表明,在可见光照射下, Ag_2CO_3 微米棒对于亚甲基蓝(MB)和苯酚的降解显示出高度光催化活性. 光催化过程中,总有机碳含量(TOC)下降,表明苯酚被 Ag_2CO_3 真正的降解和矿化. 通过向悬浮液中加入 Na_2CO_3 , Ag_2CO_3 的稳定性得到大幅度提高. 此外, Ag_2CO_3 对于抑制大肠杆菌也显示出很强的光催化活性.

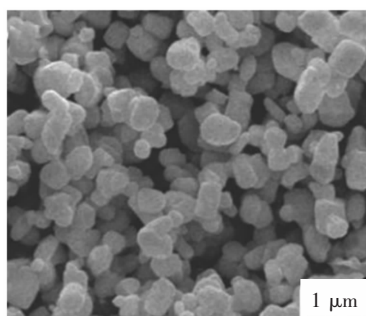
Zhou 等^[49]通过一种简单的超声波化学方法(室温下反应仅 1 h)合成了粒径为 0.5 μm 左右的 Ag_2CO_3 纳米粒子,如图 2(b)所示. 他们研究了超声波脉冲模式、超声波时间和 pH 值对 Ag_2CO_3 光降解性能的影响. 在可见光照射下(420 nm),通过降解亚甲基蓝(MB)来测试其光催化活性. 结果发现,与传统的搅拌方法制备的 Ag_2CO_3 相比,超声波法制备的 Ag_2CO_3 对 MB 的降解率大幅度提升. 从图 2(b)中可以清楚地观察到超声波合成法得到了均匀的小尺寸 Ag_2CO_3 纳米颗粒,而传统搅拌形成的 Ag_2CO_3 为微米棒. 测定样品的比表面积(BET)发现,超声波法制备的样品的比表面积为 5.265 m^2/g ,大于沉淀法制备样品的比表面积 (2.166 m^2/g),并且超声法制备的 Ag_2CO_3 显示出多孔结构. 上述结果表明,在不使用任何表面活性剂或模板的情况下,超声波法能合成粒径更细、尺寸更均匀的 Ag_2CO_3 纳米粒子,显示出更高的光催化活性.

Davor 等^[3]以 AgNO_3 和 NaHCO_3 为原料,利用 PVP-K40 表面活性剂辅助化学沉淀法合成了更细、更长的棒状 Ag_2CO_3 晶体,如图 2(c)所示,相比于不加表面活性剂制备的 Ag_2CO_3 来说,具有更规则的棒状形貌和更高的光催化活性. Ag_2CO_3 样品的低倍和

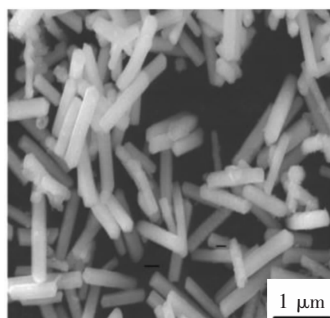
高倍的 FESEM 分析表明, PVP-K40 存在下所获得的 Ag_2CO_3 是由大小非常均匀的六角形多面体状粒子组成的, 每一种纳米棒都是由许多纳米晶体颗粒组装而成的, 同时具有更大的比表面积。



(a) 搅拌法



(b) 超声波法



(c) PVP-K40 辅助

图 2 不同方法制备的 Ag_2CO_3 的扫描电镜像

Fig. 2 SEM images of Ag_2CO_3 obtained using different methods

2.2 贵金属沉积

Yu 等^[50]采用一种简单的一锅法, 大量合成了一种具有高长径比的 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 一维非均匀结构。光催化结果表明, 在可见光下, 它们具有良好的光活性和稳定性。其详细合成过程为: 室温下, 2 mmol AgNO_3 和 0.4 g PVP 溶解于 20 mL 去离子水, 2 mmol 尿素加入上述混合溶液, 不断搅拌得到均匀溶液。产生的混合物转移到聚四氟乙烯高压反应釜, 120 °C 下加热 8 h, 自然冷却到室温, 离心分离, 得到的产品用去离子水和乙醇洗涤, 真空干燥。以下是在封闭的

高温高压系统中的主要反应:

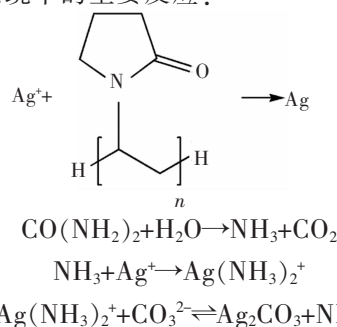


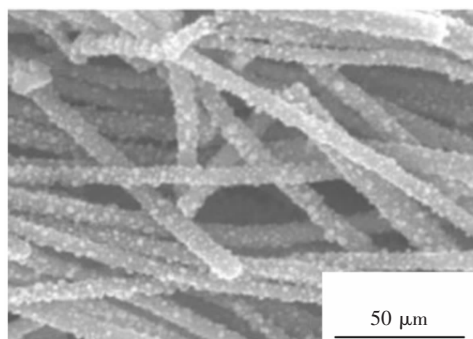
图 3(a) 是典型样品的扫描电子显微镜照片。很明显, 样品的微观结构是均匀的纳米线, 没有杂质颗粒或聚集物。许多纳米颗粒被均匀地负载到一维纳米线上, 纳米线的直径约为 100 nm, 长度约 5~10 μm。TEM 图像如图 3(b) 所示, 表明纳米线是由纳米粒子组成的, 具有多孔结构。从图 3 中可以清楚地观察到在纳米线的表面有许多大小为 5~10 nm 的微小纳米颗粒, 这也是比表面积增大的原因。此外, 当 Ag_2CO_3 被 TEM 的电子束照亮时, 光腐蚀现象没有发生, 这表明该方法制备的 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 混合纳米结构比室温下沉淀法制备的 Ag_2CO_3 结构更稳定。图 3(b) 中的插图可以看出, Ag 和 Ag_2CO_3 的晶格接触非常紧密, 表明在合成过程中, Ag 和 Ag_2CO_3 之间产生了强烈的相互作用。

Dai 等^[51]通过一种简单的光还原-浸渍法合成了 $\text{Fe}(\text{III})$ 修饰的 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 光催化剂。由于 Ag 纳米颗粒与 $\text{Fe}(\text{III})$ 纳米团簇的协同作用, $\text{Fe}(\text{III})$ 修饰的 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 光催化剂具有比 Ag_2CO_3 和 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 更高的可见光光催化活性和稳定性。由银纳米粒子表面的等离子共振效应, 催化剂吸收可见光能力增强, 催化剂表面的 $\text{Fe}(\text{III})$ 纳米团簇为氧还原反应提供了更多的有效位点, 降低了光生电子和空穴的复合速率。

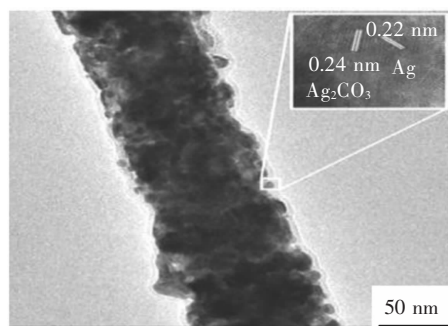
2.3 非金属掺杂

Tian 等^[52]在 Ag_2CO_3 晶体生长过程中, 通过加入不同体积的 N-CQDs 溶液, 利用简单的沉淀法制备了一系列 N-CQDs/ Ag_2CO_3 复合晶体 (其中 N-CQDs=氮掺杂碳量子点), 在可见光下对苯酚进行降解。结果表明, 在与微量的 N-CQDs 耦合后, Ag_2CO_3 的光催化活性和稳定性都得到了极大的提高。碳量子点 (CQDS) 和氮掺杂碳量子点 (N-CQDS) 具有良好的水溶性, 加入之后影响 Ag_2CO_3 的结晶度, 导致结晶尺寸显著减小, Ag_2CO_3 晶体的大小和比表面积得到明显增加。此外, N-CQDS 具有加快电子转移的能力, 所以电荷传递电阻大大降低, 光产生电子和空穴的分离效率得到有效提升。N-CQDs 在催化剂表面的存在

能促进光生成电子的转移,减缓 Ag_2CO_3 的光腐蚀速率,从而导致其比裸露的 Ag_2CO_3 更稳定. 因此,改进形态和电荷转移率的协同效应,使 $\text{N-CQDs}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 具有优异的光催化性能.



(a) 扫描电镜



(b) 透射电镜

图 3 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 一维非均匀结构的电子显微镜图像
(嵌入图像是 Ag 纳米颗粒高倍透射电镜图像)

Fig. 3 Electron microscopy images of a typical $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ product

Liu 等^[53]在 DMF(N,N -二甲基甲酰胺)溶剂中通过简单的沉淀法成功制备了纳米 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{CNTs}$ (碳纳米管)复合物. CNTs 导电性能好,可以促进光生电子-空穴的有效分离,同时 Ag_2CO_3 表面的 Ag^+ 不会被还原, $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{CNTs}$ 复合光催化剂的活性和稳定性得到很大提高.

2.4 与其它半导体形成异质结

2.4.1 $\text{AgX}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})/\text{Ag}_2\text{CO}_3$

Dong 等^[54]通过简便有效的离子交换方法合成了 $\text{AgX}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 异质结光催化剂. 利用 AgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米粒子对 Ag_2CO_3 进行表面修饰. 与 Ag_2CO_3 相比, AgX 修饰显著地提高了对 RhB (罗丹明 B), MB (亚甲基蓝)和 MO (甲基橙)染料的降解活性. 各种分析测试证明了 $\text{AgX}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 异质结构的形成. Ag_2CO_3 和 AgX 之间的相互作用降低了电荷在其界面上的转移阻力,并拓展了 480~640 nm 的可见光捕获性能. 光电流响应和 PL 光谱证明 $\text{AgX}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 异质结可以

有效地促进光生电子-空穴的分离,并抑制它们的复合. 染料敏化效果表明,从 RhB (罗丹明 B)到异质结的有效电子注入也有利于提高催化剂的光催化能力.

Li 等^[55]研究出一种非水溶液中通过阴离子交换过程快速制备 $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 纳米管的方法,该方法仅在室温下 10 min 内就可以完成. Ag_2CO_3 纳米棒转化成具有复合结构的纳米管,通过活性测试发现该核壳结构具有良好的光催化活性.

2.4.2 $\text{Ag}_2\text{X}(\text{X}=\text{O}, \text{S})/\text{Ag}_2\text{CO}_3$

Yu 等^[56]在 Ag_2CO_3 的基础上通过煅烧形成了 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 异质结光催化剂,该异质结构的光催化性能相对于纯的 Ag_2CO_3 和 Ag_2O 来说都得到了极大的提高. $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 异质结光催化剂通过简单的相转变可以成功地合成,图 4 说明了 Ag_2CO_3 在煅烧相变中 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 异质结的形成过程. 在这个结构中, Ag_2CO_3 颗粒表面覆盖一层 Ag_2O , 形成了具有良好接触界面的 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 异质结构. 在 150 W 氙灯照射下降解甲基橙,相比于纯 Ag_2CO_3 (180 min), $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 异质结构光催化剂的光催化活性得到极大的提高(4 min).

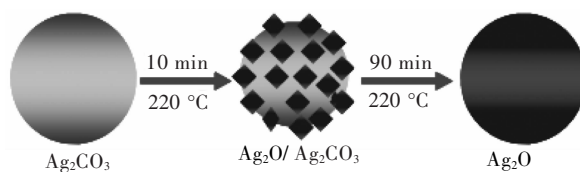
图 4 Ag_2CO_3 相变过程

Fig. 4 Schematic illustration of the phase transformation: $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$

Zhao 等^[57]介绍了一种简单、绿色、低成本的方法,制备出一种新型 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 三维中空花状微球(图 5). 其合成过程为,将 Na_2CO_3 水溶液加入 AgNO_3 的乙醇溶液中,利用水溶性的 Na_2CO_3 作为模板,制备分层结构的微米球. 这些微球是由 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 纳米粒子组成的,微球的表面形态可以通过调节反应温度来控制,形成有序排列的浅孔和相对光滑的表面. HTEM 图像显示 Ag_2CO_3 微球被一层薄的 Ag_2O 层包裹, Ag_2CO_3 和 Ag_2O 之间形成了异质结. 制备的 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 微结构显示出了优异的吸附性,稳定性和可见光光催化活性.

田坚等^[28]通过共沉淀和连续沉淀法制备了一系列的 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 复合光催化剂,二者形成了良好的异质结,催化剂稳定性得到提高,对甲基橙和苯酚的光催化降解活性也得到大幅度提升. 异质结的形成抑制了光生电子空穴的复合,促进了 $\cdot\text{OH}$ 自由基的生成. Ag_2CO_3 被 Ag_2S 包覆,有力地抑制了 Ag_2CO_3 的

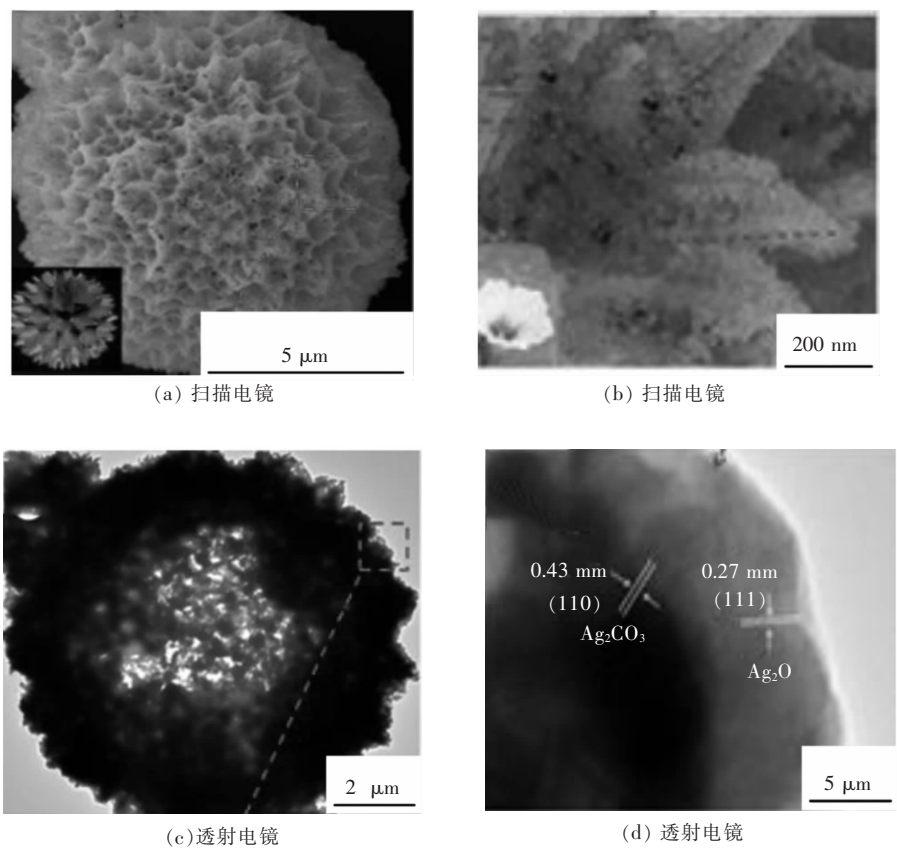


图 5 25℃ 下制备的 Ag₂O/Ag₂CO₃ 不同倍率的电镜图像

Fig. 5 Different magnification SEM (a, b) images and TEM (c, d) images of the as-obtained Ag₂O/Ag₂CO₃ produced at 25 °C

光腐蚀,从而提高其稳定性.

2.4.3 Ag 的含氧酸盐/Ag₂CO₃

Fa 等^[58]利用共沉淀法制备了 p-n 异质结的 Ag₃PO₄/Ag₂CO₃ 复合光催化剂. 相比于 p 型和 n 型半导体, p-n 异质结光催化剂能增强光生电子和空穴的分离, 获得的 Ag₃PO₄/Ag₂CO₃ p-n 异质结催化剂具有良好的光催化性能. 瞬态光电压特性测试和活跃物种捕获实验进一步表明, p-n 异质结结构的形成可以极大地增强光生电子-空穴的分离效率, 生产更多的自由基活性物种.

Li 等^[55]研究出一种非水溶液中通过阴离子交换过程快速制备 Ag₃PO₄/Ag₂CO₃, Ag₂C₂O₄/Ag₂CO₃ 和 Ag₂S/Ag₂CO₃ 纳米管的方法, 该制备过程仅在室温下 10 min 内就可以完成. 这种酸蚀阴离子交换反应机制可以将 Ag₂CO₃ 纳米棒转化成的复合结构纳米管 (图 6). 而且产品的最终结构可以通过控制 H_nX 酸和有机溶剂的不同浓度有效地控制不同种类的离子反应的扩散率, 得到的纳米管复合材料具有良好的光催化活性. 其转换过程如下:

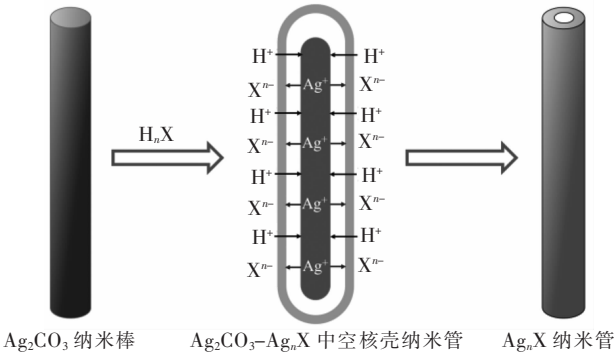
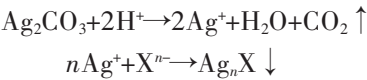


图 6 Ag₂CO₃ 纳米棒到 Ag_nX 纳米管的转换过程示意

Fig. 6 Schematic illustration of the conversion processes from Ag₂CO₃ nanorods to Ag_nX nanotubes

2.4.4 Bi 盐/Ag₂CO₃

Fang 等^[59]通过原位沉淀法制备新型 BiOCl/Ag₂CO₃ 异质结光催化剂. 光催化实验表明, 相对于纯 BiOCl 和 Ag₂CO₃ 样品, 所制备的 BiOCl / Ag₂CO₃ 光催化剂在可见光照射下降解罗丹明 B (RhB) 的光催化活性显着提高. 显著改善的光催化性能归因于 Ag₂CO₃ 和 BiOCl 之间的异质结构, 这极大地促进了光诱导电荷

转移并抑制了电子和空穴的复合。

Wang 等^[60]利用水热法和原位沉淀法,成功合成了 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂, $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 复合材料在可见光光照下对有机染料显示出优异的光催化活性。值得注意的是, $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 复合材料的光催化活性高于纯 Ag_2CO_3 和 BiOBr 样品。较窄的带隙,有利于为 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 复合材料吸收更大范围的光,同时 Ag_2CO_3 和 BiOBr 之间强烈的耦合作用,促进界面电荷转移,抑制光生电子-空穴的复合,显著增强了光催化活性。

Wang 等^[61]利用共沉淀的方法,成功地制备了新型的 $\text{BiOI}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 复合光催化剂,并应用于各种污染物的光催化降解, BiOI 的加入显著增强了 Ag_2CO_3 的光催化活性。此外, $\text{BiOI}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 复合材料可以减少 Ag_2CO_3 的严重光腐蚀,并显示出极好的稳定性和催化回收利用率。

Li 等^[62]采用一种简单的沉淀法,在室温下合成了 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 微米花 (图 7)。制得的复合材料由

许多二维的纳米薄片组成,具有定向的终端排列。对含有罗丹明 B(RhB)、甲基橙(MO)、亚甲基蓝(MB)的有机染料,以及他们的混合物在可见光下进行降解。结果表明, $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的光催化活性比单相 Ag_2CO_3 或 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 显著提高。此外, $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 光催化剂也显示了良好的光稳定性和可回收性。光生电子-空穴通过 Ag_2CO_3 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 之间的连接处得到更高效的分离,因此光催化活性得到提高。

刘仁月等^[63]采用水热法制备了具有片状形貌的 BiVO_4 光催化剂,然后通过简单的沉淀法合成了一系列新型的 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ 复合异质结光催化剂,在可见光照射下考察了其对于罗丹明 B(RhB)的光催化活性,结果表明,复合光催化剂的光催化活性要明显优于单纯的 Ag_2CO_3 和 BiVO_4 。

2.4.5 石墨烯/ Ag_2CO_3

Dai 等^[64]成功地在 DMF(N,N-二甲基甲酰胺)溶剂中通过一种简单的化学沉淀方法直接合成了纳米级的 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{RGO}$ 复合材料。通过在可见光照射下的甲基橙(MO)的光催化降解,对样品的光催化活性进行了评价。结果表明,相比于纯纳米级的 Ag_2CO_3 , $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{RGO}$ 纳米复合材料的光催化活性得到显著提升。纳米级的 Ag_2CO_3 颗粒沉积在 RGO 的表面,使得光生电子-空穴的分离效率提高。此外,由于 RGO 的良好电子传递性能,它的存在可以加速电荷分离、运输和传输,因此 Ag_2CO_3 的光催化和结构稳定性得到了极大的提高。

Li 等^[65]采用液相沉积法合成了一种 $\text{GO}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 光催化剂。GO 的存在对 Ag_2CO_3 的表面属性和可见光吸收的影响是很显著的。 $\text{GO}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 复合材料显示了相对较高的比表面积,在很大程度上扩展了可见光的吸收。GO 具有良好电子传递性能,有利于 Ag_2CO_3 传输光生电子(e^-),使其在表面上传输,抑制了电子-空穴的复合,电子可以与吸附 O_2 反应,并转化为 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基。与此同时,催化剂表面上的基团可以捕获空穴(h^+)生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基,所以复合材料的光催化活性得到提高。电子(e^-)和空穴(h^+)分离的增强可以防止 Ag^+ 被光生电子还原,因此增强了光催化剂的稳定性。图 8 阐述了 $\text{GO}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 光催化过程的原理。

2.4.6 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{CO}_3$

图 9 显示了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 复合材料的制备过程^[66]。银盐超声分散于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中,因为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的化学吸收性能, Ag^+ 附着在它的表面,添加 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$,在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的表面上形成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$,然后,在室温下加入 NaHCO_3 不断搅拌,在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的表面上发生了离

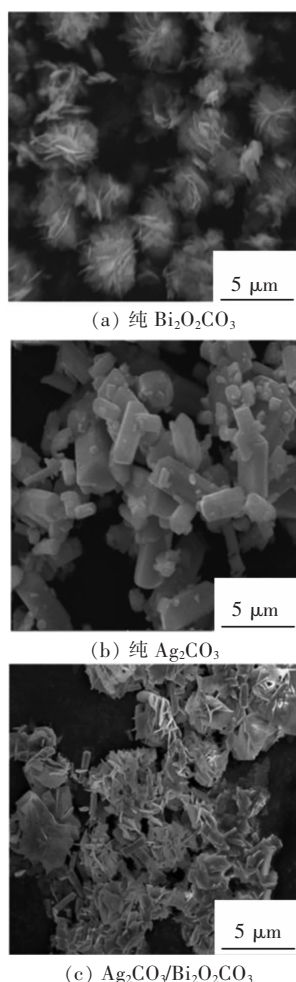
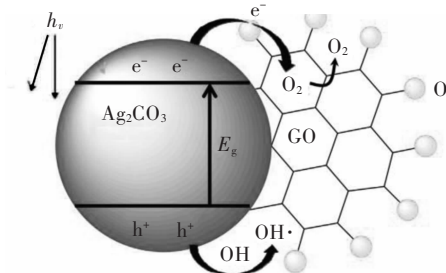
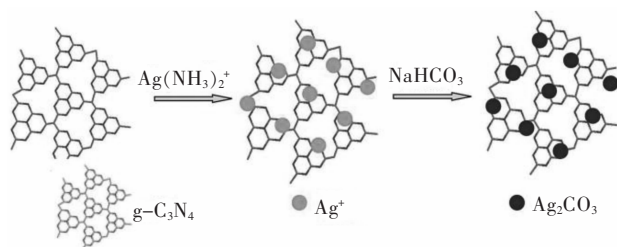


图 7 典型样品的扫描电镜

Fig. 7 SEM images of (a) pure $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, (b) pure Ag_2CO_3 , (c) $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

图 8 GO/Ag₂CO₃ 光催化原理示意Fig. 8 The photocatalytic schematic diagram of GO/Ag₂CO₃ samples图 9 制备 g-C₃N₄/Ag₂CO₃ 的原理示意Fig. 9 Schematic representation for the synthesis of g-C₃N₄/Ag₂CO₃ composite

子交换反应, 生成了 g-C₃N₄/Ag₂CO₃. Ag₂CO₃ 粒子沉积在 g-C₃N₄ 薄片表面, 形成了 g-C₃N₄ 和 Ag₂CO₃ 之间的异质结构.

Tonda 等^[67]通过原位沉淀法合成了一种高效的 Ag₃N₄/g-C₃N₄ 异质结纳米材料, Ag₃N₄ 纳米颗粒沉积在 g-C₃N₄ 上. UV-vis 漫反射研究表明, 合成的 Ag₃N₄/g-C₃N₄ 连接在可见光区域表现出更广泛和更强的光吸收. 10 % Ag₂CO₃/g-C₃N₄ 对罗丹明 B 的降解速度分别是纯 Ag₂CO₃ 和 g-C₃N₄ 的 5 倍和 4 倍. Ag₃N₄/g-C₃N₄ 异质结纳米材料光催化活性的增强是由于协同效应, 包括可见光吸收的增强, 比表面积的增加, 电荷转移和分离效率的提高.

2.5 硬模板法

由于多尺度微球结构化剂具有高效的光捕获能力, 同时具有比表面积大, 不易沉降, 良好的物质传输能力和表面的渗透性, 因而在液相光催化反应中具有明显的优势. CaMg(CO₃)₂ 是一种具有微球结构的半导体, 它与 Ag₂CO₃ 有相同的阴离子结构, 但是两者在水溶液中的溶解度相差较大, 利用这个特性可以将 2 个不同的半导体结合在一起, 得到一种新型的复合微球.

因此, Tian 等^[68]以 CaMg(CO₃)₂ 微球为使模板, 通过简单的离子交换成功制备了粒径约为 10 μm

的 CaMg(CO₃)₂@Ag₂CO₃ 核壳结构微球(图 10). 电化学阻抗测试和光电流测试表明, CaMg(CO₃)₂ 核的存在可以降低光生载流子的迁移阻力, 进而促进光生电子与空穴的分离. 另外还表现出更高的催化活性, 而且同时具有更好的循环使用性能, 制备的成本大幅度降低.

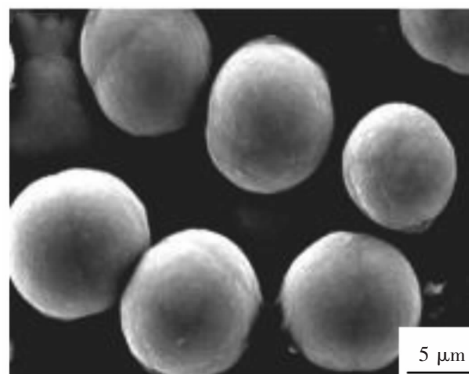
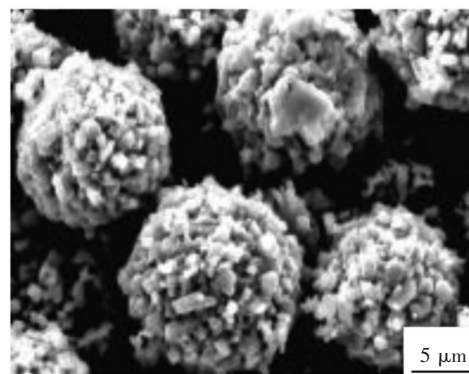
(a) CaMg(CO₃)₂(b) CaMg(CO₃)₂@Ag₂CO₃

图 10 典型样品的扫描电镜

Fig. 10 SEM images of (a) CaMg(CO₃)₂ and (b) CaMg(CO₃)₂@Ag₂CO₃

2.6 PAN/Ag₂CO₃ 复合纳米纤维

Panthi 等^[69]采用一种简单的静电纺丝技术制备了聚丙烯腈(PAN)/Ag₂CO₃ 复合纳米纤维(NFs). 通过 Ag(NH₃)₂⁺ 与 NaHCO₃ 的离子交换反应制备出 PAN/Ag₂CO₃ NPs 胶体溶液, 对所得胶体溶液进行静电纺丝, 得到 PAN-Ag₂CO₃ NFs. 在可见光照射下, PAN/Ag₂CO₃ NFs 对甲基红(MR)染料溶液的降解显示出高度光催化活性. 通过纸扩散敏感性试验(抑制区试验)测试 PAN/Ag₂CO₃ NFs 的抗菌活性, 结果显示, PAN/Ag₂CO₃ NFs 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出更强的抗菌活性. PAN 具有良好的加工性, 显著的疏水性和低密度, 使用后易从溶液中分离出来^[70]. PAN 与 Ag₂CO₃ 通过静电纺丝技术构建出的有机-无机复合结构, 保持了纳米颗粒的稳定性, 更易于分离回收, 可

以循环使用,降低成本。

3 结论与展望

Ag_2CO_3 光催化剂是目前研究出的一种新型的高可见光响应的光催化剂,可以作为灭菌剂,也可以有效利用可见光降解各种染料和有机化合物以及还原重金属离子。目前,通过贵金属沉积,非金属掺杂和采用模板的方法改善 Ag_2CO_3 性能的研究相对较少,今后可以加深这方面的研究,通过半导体复合的方法改善其性能的研究相对较多,但是还达不到工业催化剂的要求,暂时不能投入到工业生产中使用。

Ag_2CO_3 光催化在未来的发展中可以从以下几点加强研究:

1)积极探索寻找新的半导体材料和改性方法,通过半导体耦合构建异质结结构增加其光吸收性能,提高光生电子空穴的分离效率;

2)研究新的非金属进行共掺杂,探索新的掺杂方式,抑制光生电子-空穴的复合,促进自由基活性物种的产生,从而促进光催化反应的进行;

3)利用简易廉价的模板进行复合,在提升光催化性能的同时降低成本;

4)通过沉积、复合等方法改善 Ag_2CO_3 的光腐蚀性和不稳定性,以便回收利用,降低成本。

参考文献:

[1] GUO S H, BAO J X, HU T, et al. Controllable synthesis porous Ag_2CO_3 nanorods for efficient photocatalysis[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(1):193-200.

[2] 曹文杰, 徐俊晖, 王亚珍. 石墨烯及其复合材料吸附降解有机污染物的研究进展[J]. *江汉大学学报 (自然科学版)*, 2017, 45(4):298-306.

[3] LONCAREVIC D, VUKOJE I, DOSTANIC J, et al. Antimicrobial and photocatalytic abilities of Ag_2CO_3 nano-rods[J]. *ChemistrySelect*, 2017, 2(10):2931-2938.

[4] 王菲学, 衣晓虹, 王崇臣, 等. 一种稳定二维配位聚合物用于光催化还原 Cr(VI) 及降解有机污染物[J]. *催化学报*, 2017, 38(12):2141-2149.

[5] WOJTYLA S, BARAN T. Insight on doped ZnS and its activity towards photocatalytic removing of Cr(VI) from wastewater in the presence of organic pollutants[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2018, 212:103-112.

[6] 高博, 刘彬, 王新, 等. 半导体材料联合超声用于降解有机污染物研究进展[J]. *生态与农村环境学报*, 2018, 34(6):481-488.

[7] YU H J, SHI R, ZHAO Y X, et al. Alkali-assisted synthesis of nitrogen deficient graphitic carbon nitride with tunable band structures for efficient visible-light-driven hydrogen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(16):1605148-1605154.

[8] 马小帅, 陈范云, 张萌迪, 等. $\text{G-C}_3\text{N}_4$ 基光催化剂的制备和应用[J].

有色金属科学与工程, 2018, 9(3):42-52.

[9] 薛霜霜, 何洪波, 吴榛, 等. 研磨-焙烧法制备 BiOI/BiOBr 异质结光催化剂及其光催化性能[J]. *有色金属科学与工程*, 2017, 8(1):86-93.

[10] FANG X Z, SHANG Q C, WANG Y, et al. Single Pt atoms confined into a metal-organic framework for efficient photocatalysis[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(7):1705112-170519.

[11] LI J D, YU C L, FANG W, et al. Preparation, characterization and photocatalytic performance of heterostructured $\text{AgCl/Bi}_2\text{WO}_6$ microspheres[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(7):987-993.

[12] 魏龙福, 余长林, 陈建钗, 等. 水热法合成 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{ZnO}$ 异质结复合光催化剂及其光催化性能 [J]. *有色金属科学与工程*, 2014, 5(1):47-53.

[13] WANG G Z, YUAN H K, CHANG J L, et al. ZnO/MoX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) composites used for visible light photocatalysis[J]. *Rsc Advances*, 2018, 8(20):10828-10835.

[14] LI H, LI J, AI Z H, et al. Oxygen vacancy-mediated photocatalysis of BiOCl : reactivity, selectivity, and perspectives[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(1):122-138.

[15] 魏龙福, 余长林. 石墨烯/半导体复合光催化剂的研究进展[J]. *有色金属科学与工程*, 2013, 4(3):34-39.

[16] 樊启哲, 钟立钦, 冯庐平, 等. 肖特基型光催化剂研究进展[J]. *材料导报*, 2018, 31(9):106-111.

[17] ZENG D B, YANG K, YU C L, et al. Phase transformation and microwave hydrothermal guided a novel double Z-scheme ternary vanadate heterojunction with highly efficient photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2018, 237:449-463.

[18] WU Z, ZENG D B, LIU X Q, et al. Hierarchical $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ composite microspheres: phase transformation fabrication, characterization and high photocatalytic performance[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44(10):5995-6010.

[19] YU C L, WU Z, LIU R Y, et al. Novel fluorinated Bi_2MoO_6 nanocrystals for efficient photocatalytic removal of water organic pollutants under different light source illumination[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 209:1-11.

[20] YU C L, LIU R Y, WU Z, et al. The excellent dye-photosensitized degradation performance over hierarchical BiOCl nanostructures fabricated via a facile microwave-hydrothermal process [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42:137-149.

[21] XIAO P Y, LOU J F, ZHANG H X, et al. Enhanced visible-light-driven photocatalysis from WS_2 quantum dots coupled to BiOCl nanosheets: synergistic effect and mechanism insight[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(1):201-209.

[22] 刘仁月, 吴榛, 白羽, 等. 微米球光催化剂在环境净化及能源转化的研究进展[J]. *有色金属科学与工程*, 2016, 7(6):62-72.

[23] 白羽, 吴榛, 刘仁月, 等. 花状 $\text{Pt/Bi}_2\text{WO}_6$ 微米晶合成、表征及其高可见光催化性能[J]. *有色金属科学与工程*, 2016, 7(2):60-66.

[24] HE H B, XUE S S, WU Z, et al. Synthesis and characterization of robust $\text{Ag}_2\text{S/Ag}_2\text{WO}_4$ composite microrods with enhanced photocatalytic performance[J]. *Journal of Materials Research*, 2016, 31(17):2598-2607.

[25] YU C L, WU Z, LIU R Y, et al. The effects of Cd^{3+} doping on the physical structure and photocatalytic performance of Bi_2MoO_6

- nanoplate crystals[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2016, 93:7–13.
- [26] YU C L, WU Z, LIU R Y, et al. Novel N/Bi–BiOCl nanoplates synthesised in NH_3 atmosphere and their enhanced photocatalytic activity[J]. Materials Research Innovations, 2018, 22(3):121–127.
- [27] 曾德彬, 杨凯, 李笑笑, 等. $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{AgBr}$ 复合光催化剂的制备, 表征及其可见光催化性能[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(1):51–59.
- [28] 田坚, 刘珍, 魏龙福, 等. 可见光驱动的核心壳结构 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 催化剂及其对污染物的降解性能[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(6):23–35.
- [29] PIRHASHEMI M, HABIBI A. Photosensitization of ZnO by AgBr and Ag_2CO_3 : Nanocomposites with tandem n–n heterojunctions and highly enhanced visible–light photocatalytic activity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 474:103–113.
- [30] YU C L, WEI L F, CHEN J C, et al. Enhancing the photocatalytic performance of commercial TiO_2 crystals by coupling with trace narrow–band–gap Ag_2CO_3 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(14):5759–5766.
- [31] YU C L, WEI L F, ZHOU W Q, et al. A visible–light–driven core–shell like $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ composite photocatalyst with high performance in pollutants degradation[J]. Chemosphere, 2016, 157:250–261.
- [32] WANG H Q, LI J Z, HUO P W, et al. Preparation of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{MWNTs}$ composite photocatalysts for enhancement of ciprofloxacin degradation[J]. Applied Surface Science, 2016, 366:1–8.
- [33] LIU Y, KONG J J, YUAN J L, et al. Enhanced photocatalytic activity over flower–like sphere $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ plasmonic heterojunction photocatalyst for tetracycline degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331:242–254.
- [34] XIAO P, YUAN H Y, LIU J Q, et al. Radical mechanism of isocyanide–alkyne cycloaddition by mult catalysis of Ag_2CO_3 , solvent, and substrate[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(10):6177–6184.
- [35] DONG C, WU K L, WEI X W, et al. Synthesis of graphene oxide– Ag_2CO_3 composites with improved photoactivity and anti–photo–corrosion[J]. Crystengcomm, 2013, 16(4):730–736.
- [36] YOSHIKAWA M, YAMADA S, KOGA N. Phenomenological interpretation of the multistep thermal decomposition of silver carbonate to form silver metal[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(15):8059–8070.
- [37] KE J, LIU J, SUN H Q, et al. Facile assembly of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{MoS}_2$ n–p heterojunction with layered n– Bi_2O_3 and p– MoS_2 for enhanced photocatalytic water oxidation and pollutant degradation [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2017, 200:47–55.
- [38] LIU D T, LI S B, ZHANG P, et al. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells with Li–doped compact TiO_2 layer[J]. Nano Energy, 2017, 31:462–468.
- [39] ZHU M, DENG X C, LIN X, et al. The carbon quantum dots modified ZnO/TiO_2 nanotube heterojunction and its visible light photocatalysis enhancement[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2018, 29(13):11449–11456.
- [40] JIN Y J, LINGHU J J, CHAI J W, et al. Defect evolution enhanced visible–light photocatalytic activity in nitrogen–doped anatase TiO_2 thin films[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(29):16600–16606.
- [41] LI Y Y, CAO S B, ZHANG A, et al. Carbon and nitrogen Co–doped bowl–like Au/TiO_2 nanostructures with tunable size for enhanced visible–light–driven photocatalysis[J]. Applied Surface Science, 2018, 445:350–358.
- [42] WEI Q, WANG Y, QIN H Y, et al. Construction of r–GO wrapping octahedral $\text{Ag–Cu}_2\text{O}$ heterostructure for enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 227:132–144.
- [43] WANG X T, ZHOU J Q, ZHAO S, et al. Synergistic effect of adsorption and visible–light photocatalysis for organic pollutant removal over $\text{BiVO}_4/\text{carbon sphere}$ nanocomposites[J]. Applied Surface Science, 2018, 453:394–404.
- [44] YE M Y, ZHAO Z H, HU Z F, et al. 0D/2D heterojunctions of vanadate quantum dots/graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced visible–light–driven photocatalysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 129(29):8407–8411.
- [45] WEN X J, NIU C G, ZHANG L, et al. A novel $\text{Ag}_2\text{O}/\text{CeO}_2$ heterojunction photocatalysts for photocatalytic degradation of enrofloxacin: possible degradation pathways, mineralization activity and an in depth mechanism insight[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2018, 221:701–714.
- [46] HE K L, XIE J, LI M L, et al. In situ one–pot fabrication of g– C_3N_4 nanosheets/NiS cocatalyst heterojunction with intimate interfaces for efficient visible light photocatalytic H_2 generation[J]. Applied Surface Science, 2018, 430:208–217.
- [47] LOW J X, YU J G, JARONIEC M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. Advanced Materials, 2017, 29(20):1601694–1601713.
- [48] XU C W, LIU Y Y, HUANG B B, et al. Preparation, characterization, and photocatalytic properties of silver carbonate[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(20):8732–8736.
- [49] ZHOU L, LIANG L Y, TALIFU D, et al. Sonochemical fabrication of Ag_2CO_3 nanomaterial and influencing factors on photocatalytic properties[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2017, 167(1):012032.
- [50] YU N, DONG R H, LIU J J, et al. Synthesis of $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ heterostructures with high length–diameter ratios for excellent photoactivity and anti–photocorrosion [J]. Rsc Advances, 2016, 106: 103938–103943.
- [51] DAI G, LI S, LIU S, et al. Improved Photocatalytic Activity and Stability of Nano–sized $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ Plasmonic Photocatalyst by Surface Modification of Fe(III) Nanocluster[J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2015, 62(11): 944–950.
- [52] TIAN J, LIU R Y, LIU Z, et al. Boosting the photocatalytic performance of Ag_2CO_3 crystals in phenol degradation via, coupling with trace N–CQDs[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(12):1999–2008.
- [53] LIU S Q, WANG S, DAI G P, et al. Enhanced Visible–Light Photocatalytic Activity and Stability of Nano–Sized Ag_2CO_3 Combined with Carbon Nanotubes[J]. Acta Physico–Chimica Sinica, 2014, 30(11): 2121–2126.

- [54] DONG H J, CHEN G, SUN J X, et al. Highly -effective photocatalytic properties and interfacial transfer efficiencies of charge carriers for the novel $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{AgX}$ heterojunctions achieved by surface modification[J]. Dalton Transactions, 2014, 43(19):7282-7289.
- [55] LI J J, YANG W L, NING J Q, et al. Rapid formation of Ag_nX ($\text{X}=\text{S}, \text{Cl}, \text{PO}_4, \text{C}_2\text{O}_4$) nanotubes via an acid-etching anion exchange reaction[J]. Nanoscale, 2014, 6(11): 5612-5615.
- [56] YU C L, LI G, KUMAR S, et al. Phase transformation synthesis of novel $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ heterostructures with high visible light efficiency in photocatalytic degradation of pollutants[J]. Advanced Materials, 2014, 26(6):892-898.
- [57] ZHAO X L, SU Y C, QI X D, et al. A facile method to prepare novel $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ three-dimensional hollow hierarchical structures and their water purification function[J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(7):6148-6158.
- [58] FA W J, WANG P, YUE B, et al. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ p-n heterojunction composites with enhanced photocatalytic activity under visible light[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(12):2186-2193.
- [59] FANG S S, DING C Y, LIANG Q, et al. In-situ precipitation synthesis of novel $\text{BiOCl}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ hybrids with highly efficient visible-light-driven photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 684:230-236.
- [60] WANG J, DONG C, JIANG B B, et al. Preparation of visible light -driven $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ composite photocatalysts with universal degradation abilities[J]. Materials Letters, 2014, 131 (12):108-111.
- [61] WANG N, SHI L, YAO L Z, et al. Highly improved visible-light-induced photocatalytic performance over $\text{BiOI}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ heterojunctions[J]. Rsc Advances, 2018, 8(1):537-546.
- [62] LI T T, HU X L, LIU C C, et al. Efficient photocatalytic degradation of organic dyes and reaction mechanism with $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ photocatalyst under visible light irradiation[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 425:124-135.
- [63] 刘仁月, 吴榛, 白羽, 等. $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ 复合微米片光催化剂的制备, 表征及光催化机理[J]. 无机化学学报, 2017, 33(3):519-527.
- [64] DAI G P, LIU S Q, LIANG Y, et al. Fabrication of a nano-sized $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{reduced graphene oxide}$ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity and stability[J]. Rsc Advances, 2014, 65(4):34226-34231.
- [65] LI J D, WEI L F, YU C L, et al. Preparation and characterization of graphene oxide/ Ag_2CO_3 photocatalyst and its visible light photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2015, 358: 168-174.
- [66] XU H, SONG Y X, SONG Y H, et al. Synthesis and characterization of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of organic pollutants [J]. RSC Advances, 2014, 4(65):34539-34547.
- [67] TONDA S, KUMAR S, SHANKER V. In situ growth strategy for highly efficient $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ hetero/nanojunctions with enhanced photocatalytic activity under sunlight irradiation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(2):852-861.
- [68] TIAN J, WU Z, LIU Z, et al. Low-cost and efficient visible-light-driven $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ microspheres fabricated via an ion exchange route[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38 (11):1899-1908.
- [69] PANTHI G, PARK S J, KIM T W, et al. Electrospun composite nanofibers of polyacrylonitrile and Ag_2CO_3 nanoparticles for visible light photocatalysis and antibacterial applications[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(13):4477-4485.
- [70] CHEN J, DING N W, LI Z F, et al. Organic cathode material for lithium ion battery[J]. Progress in Chemistry, 2015, 27 (9): 1291-1301.