

铈掺杂 ZnFe_2O_4 多层空心微球的制备及其光催化活性

尹相宾, 郝艺彤, 王瑞丹, 刘 颖, 戚克振

(沈阳师范大学化学化工学院, 沈阳 110034)

摘 要: 为了消除水中的有害抗生素, 在水热条件下制备了不同质量分数比的铈(Ce)掺杂 ZnFe_2O_4 光催化材料。优化后的样品 $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 在模拟太阳光照射下, 40 min 内对盐酸四环素的降解率为 56.6%。样品的光电流信号响应研究证实, Ce 的引入有助于提升 ZnFe_2O_4 中光生电荷对的分离。捕获剂测试实验表明, 羟基自由基和超氧自由基是最主要的活性氧物种, 直接参与了抗生素的光降解过程。此外, 在模拟太阳光照射下, $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 的光解水产氢速率达到了 $230.4 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

关键词: 铁酸锌; 铈掺杂; 光催化; 降解抗生素; 产氢

中图分类号: O644 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0058-06

网络出版时间: 2022-12-02



Preparation and Photocatalytic Activity of Ce-Doped ZnFe_2O_4 Multilayer Hollow Microspheres

YIN Xiangbin, HAO Yitong, WANG Ruidan, LIU Ying, QI Kezhen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract: To eradicate antibiotics from aqueous solution, cerium(Ce) doped ZnFe_2O_4 microspheres with different Ce mass ratios were prepared by a hydrothermal method and applied for the photocatalytic decomposition of tetracycline antibiotic. The results reveal that the introduction of Ce improves the charge separation for the photogenerated electron-hole pairs, which can be confirmed from the photocurrent spectra. The optimized sample $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ shows a decomposition rate of 56.6% under simulated solar light within 40 min. The trapping experiments show that hydroxyl radical and superoxide radical are the main degrading species, directly involving in the decomposition of antibiotics. Moreover, the rate of hydrogen produced from water splitting photocatalyzed by $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ reaches $230.4 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ under simulated solar light irradiation.

Keywords: zinc ferrite; cerium doping; photocatalysis; antibiotic degradation; hydrogen production

四环素类抗生素作为广谱抗生素, 因其成本低廉而被广泛应用于农业生产、水产养殖和疾病治疗领域中, 在生产和使用过程中产生的大量废水如不加以处理直接排放, 则会对环境造成严重污染^[1-2]。废水中的有害有机污染物对动植物造成了严重影响, 也使长期接触这些污染物的人增加感染皮肤病甚至患癌的风险^[3-4]。在众多用于降解的技术手段中, 光催化降解因其成本低、无毒性、绿色环保等优势, 在抗生素废水处理领域有着良好的应

用前景^[5-6]。

基于绿色环保的光催化技术在消除水体中有害污染物方面发挥着关键作用^[7-10]。由于铁氧体的窄带隙(禁带宽度)和扩展到可见光波段的吸收能力, 可以作为光催化剂广泛用于环境和能源领域。在各种铁氧体中, ZnFe_2O_4 是功能较多、用途最广的尖晶石铁氧体。 ZnFe_2O_4 具有正尖晶石结构, 氧四面体中占据的是 Zn^{2+} , 而八面体中占据是 Fe^{3+} 。它具有 1.9 eV 的带隙, 所以在可见光范围内具有显著的

收稿日期: 2022-07-19。 修订日期: 2022-08-05。

基金项目: 辽宁省百千万人才工程项目(2020921111); 辽宁省教育厅科学基金项目(LJKZ0997、LJC202004、LJC202005)资助。

第一作者: 尹相宾(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 刘 颖(1965—), 女, 博士, 教授。

戚克振(1983—), 男, 博士, 副教授。

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

First author: YIN Xiangbin (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 1057985820@qq.com

Correspondent author: LIU Ying (1965—), female, Ph.D., Professor;

QI Kezhen (1983—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: 1512135770@qq.com; qkzh2003@aliyun.com

光吸收。由于其具有铁磁性, 故不仅有极好的稳定性, 还具有很方便的可回收性。然而, 它仍然存在一些缺点, 包括光生电荷对的复合速度快、价带电位低和光催化动力学缓慢等。因此需要更多的工作来解决这些问题, 以提高其光催化性能。

通过引入适量的掺杂元素取代 2 价或 3 价阳离子, 可以改变尖晶石铁氧体的光学特性和形态结构。引入的掺杂剂不仅改变了尖晶石铁氧体的带隙, 而且还重新定位并提高了价带和导带的氧化还原能力或与激发态空穴和电子相关的热力学能力。当用 2 价或 4 价阳离子取代 3 价阳离子时, 会产生氧空位, 氧空位在改善光催化的电荷分离中起主要作用。特别是, 4 价铈的引入可以引入很多氧空位以改善光催化性能。由于铁氧体的导带可以捕获光生电子, 铁氧体对分子氧的吸附能力就得到提高, 从而易于形成超氧阴离子, 这不仅改善了光生电荷对分离, 而且加速了污染物的降解。但是, 目前该方法还较少有研究者进行实验研究。

在本研究中, 采用简单的水热法制备了球形 ZnFe_2O_4 , 继而引入不同量的 Ce 元素作为 4 价掺杂元素, 以限制光生电荷对的复合, 加速光催化动力学过程。制备的 Ce 掺杂 ZnFe_2O_4 多层微球光催化剂, 应用于在模拟太阳光照条件下分解水溶液中的四环素抗生素。优化后的光催化剂, 在光降解抗生素和光解水产氢方面, 均表现出较强的活性, 这归因于加快了的光生电荷对分离和增强的可见光吸收能力。本工作将为多级微球结构光催化材料的制备提供更多的思路。

1 实验

1.1 样品合成

将约 8.5 g 葡萄糖溶解在去离子水中。硝酸铈、硝酸铁按 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 的摩尔比为 1:2 加入葡萄糖溶液中搅拌, 形成均匀混合物。所得溶液转移到聚四氟乙烯反应釜中, 并在 180 °C 水热反应 18 h。用去离子水过滤并洗涤所得深棕色悬浮液几次, 以去除可溶性杂质; 将沉淀物在 80 °C 的烘箱中干燥, 然后在 550 °C 的马弗炉中煅烧 5 h, 以获得所需的 ZnFe_2O_4 样品。

对于 Ce 掺杂 ZnFe_2O_4 的制备, 混合不同质量百分比的硝酸铈以及硝酸铈和硝酸铁, 然后按照制备 ZnFe_2O_4 样品所述的相同合成路线进行。在本研究中, 所制备的掺铈纳米光催化剂被表示为 $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$, 其中 “x” 表示指定样品中 Ce 的原子个数占比。

1.2 表征仪器

采用美国 FEI Tecnai 公司 G20 型透射电子显微镜(TEM)分析材料的形貌和微结构, 加速电压为 200 kV, 分辨率为 0.1~0.2 nm; 利用日本理学公司 Ultimate IV 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行结构表征, Cu 靶($\lambda=0.15406\text{ nm}$), 管压 40 kV, 扫描步长 0.02°, 扫描速率 2(°)/min; 利用美国 Pekin-Elmer 公司 PHI 5600 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对元素价态进行分析; 利用日本日立高新技术公司 UH5300 型紫外-可见光谱仪, 检测范围为 300~800 nm。利用美国 Perkin Elmer 公司 Lambda 950 型紫外-可见-近红外分光光度计对盐酸四环素浓度进行测定, 波长为 357 nm。

1.3 光催化活性测试

在光降解盐酸四环素过程中, 首先将 20 mg 盐酸四环素溶解在去离子水中, 并稀释至 1000 mL。将约 0.032 g 催化剂与 50 mL 四环素溶液混合, 并在黑暗中剧烈搅拌 1 h, 以在催化剂表面获得最大量的抗生素吸附。从混合物中分离出约 3 mL 溶液, 以检查抗生素的吸附情况, 其余混合物在模拟太阳光照射下保持 40 min, 以监测四环素抗生素的降解情况。每间隔 20 min, 从反应混合物中离心分离出约 3 mL 溶液, 并通过紫外-可见吸收光谱监测对抗生素的降解效果。

光解水产氢是在一个装有封闭系统的 100 mL 耐热三颈烧瓶中进行。使用 350 W 的氙灯作为模拟太阳光源。以 10 mL 三乙醇胺(TEOA)为牺牲剂, 在 70 mL 水中加入 10 mg 光催化剂。在辐照前, 将上述反应溶液用氮气曝气 30 min 以除去溶解氧。在辐照下, 不断搅拌反应溶液以保持光催化剂有效悬浮。利用岛津 GC-14C 气相色谱仪分析氢气的生成。

2 结果与讨论

2.1 XRD

图 1 为 $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ 系列样品的 X 射线衍射谱。将样品衍射峰与铁酸锌标准比对卡(JCPDS 22-1012)进行比较。由图 1 可见, 在 20°~80°扫描角度范围内, 存在明显的 ZnFe_2O_4 特征峰: 29.9° (220), 35.2° (311), 42.8° (400), 56.6° (511), 62.2° (440), 晶体结构空间群为 $Fd\bar{3}m(227)$ 。通过主要衍射峰证明, 此铁氧体为尖晶石型铁酸锌, 掺杂稀土元素 Ce 后衍射峰位置未发生变化, 且无杂峰均形成单一晶相, 晶型生长较完全。从而证明, 稀土元素 Ce 的掺杂未改变 ZnFe_2O_4 晶体结构。

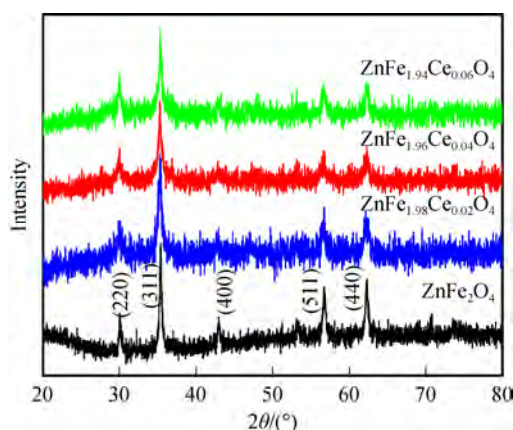


图1 ZnFe_2O_4 和 Ce 掺杂 ZnFe_2O_4 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of ZnFe_2O_4 and Ce doped ZnFe_2O_4

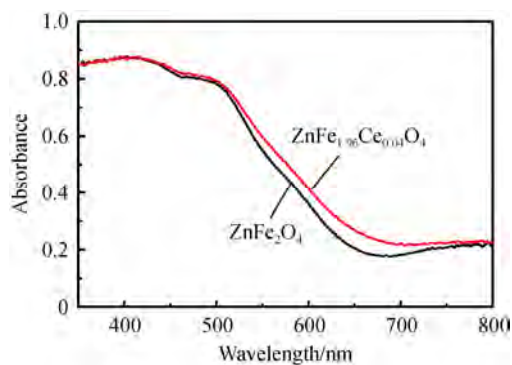
2.2 UV-Vis DRS

光催化剂的效率通常通过能否广谱吸收太阳光子和有效利用光生电荷来判断。为此,测量了样品的紫外-可见吸收光谱,图2为 ZnFe_2O_4 和 $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 样品的 UV-Vis DRS 谱(图2a)及带隙(图2b)。由图2可以看出,铁酸锌样品在 300~420 nm 的紫外光区和 420~700 nm 的可见光吸收范围内都存在明显的光谱吸收带,表现出较强的光吸收,说明铁酸锌材料既能吸收紫外光,也能对可见光作出响应。纯 ZnFe_2O_4 在 670 nm 范围内显示出吸收边,带隙接近 1.85 eV,这是许多尖晶石铁氧体的特征,而 Ce 掺杂样品的吸收边仍在 690 nm 左右,带隙为 1.78 eV。可见由于稀土元素 Ce 掺杂量较小,在紫外光谱中的吸收光区未发生明显变化,但在后续降解实验中可见掺入稀土元素后的铁酸锌材料对于光的利用率有了明显提高。

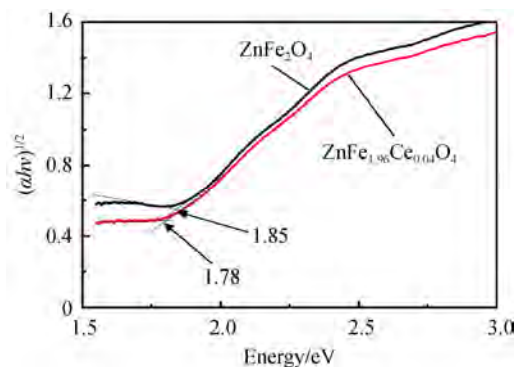
2.3 XPS

利用 XPS 测试来确定组成元素及其元素状态,结果如图3所示。图3a中 Zn 的 XPS 谱显示了 1020.7 eV 和 1043.2 eV 2 个结合能峰,并归因于 Zn^{2+} 的 $\text{Zn } 2p_{3/2}$ 轨道的电子和 $\text{Zn } 2p_{1/2}$ 轨道的电子。类似地, Fe^{3+} 在 711.2 eV 和 724.7 eV 处出现了 2 个明显的结合能峰,这 2 个峰被认为是 Fe^{3+} 的 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 轨道的电子(图3b)。Fe 也清楚地显示了 718.6 eV 处的卫星峰值,这归因于 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 轨道的电子。对于氧元素的 O 1s 轨道的电子, 528.8 eV 和 530.6 eV 处的结合能峰是与 ZnFe_2O_4 晶格中的氧有关,而 532.3 eV 处的另一个峰是属于水热合成过程中附着在样品上的吸附氧或氢氧化物基团中的氧^[11](见图3c)。由图3d可见, Ce 3d 光谱由 2 个标记为 v 和 u 的多重态组成,对应于 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 的电子自

旋-轨道耦合。而表示为 $v(u)$, $v''(u'')$, $v'''(u''')$ 的峰值,分别与由 $\text{Ce}^{4+} 3d$ 的相关终态 $\text{Ce}3d^9 4f^2 \text{O}2p^4$, $\text{Ce}3d^9 4f^1 \text{O}2p^5$ 和 $\text{Ce}3d^9 4f^0 \text{O}2p^6$ 发射的光电子有关^[12]。根据这些观察,可以得出结论, $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 表面存在的铈是处于 Ce^{4+} 氧化状态。



(a) UV-Vis DRS absorption spectra



(b) Energy gap

图2 ZnFe_2O_4 和 $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 的紫外可见漫反射光谱和带隙

Fig. 2 UV-Vis DRS absorption spectra of ZnFe_2O_4 and $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ and energy gap

2.4 TEM

通过透射电子显微镜对 $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 样品的形貌、尺寸及微观结构进行了分析。图4为 $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 样品高放大倍数的 TEM 照片。从图4a可看出,水热合成法制备出的 $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 是球形颗粒,球体平均直径为 2.5 μm ,由图4b可见, $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 样品的晶格条纹间隔约为 0.257 nm 和 0.483 nm,可与 ZnFe_2O_4 的(311)和(111)晶面对应。为进一步探究催化剂元素组成情况,实验通过 EDS 元素分布进行了分析,由图4c可见, Zn/Fe/O/Ce 元素在所制备的 $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 样品中呈现均匀分布。

2.5 光催化活性

通过降解水溶液中的盐酸四环素抗生素来监测样品的光催化效率,结果如图5a所示。纯 ZnFe_2O_4

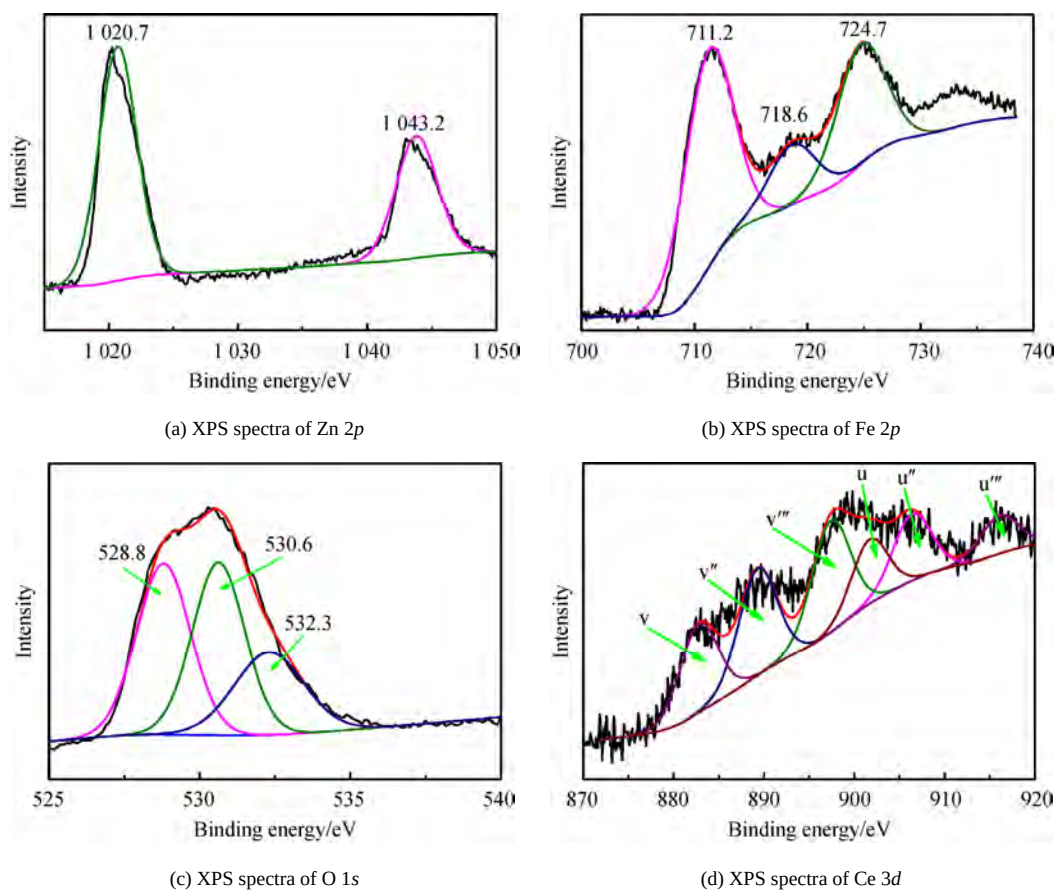


图 3 $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 的 XPS 谱
Fig. 3 XPS spectra of $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$

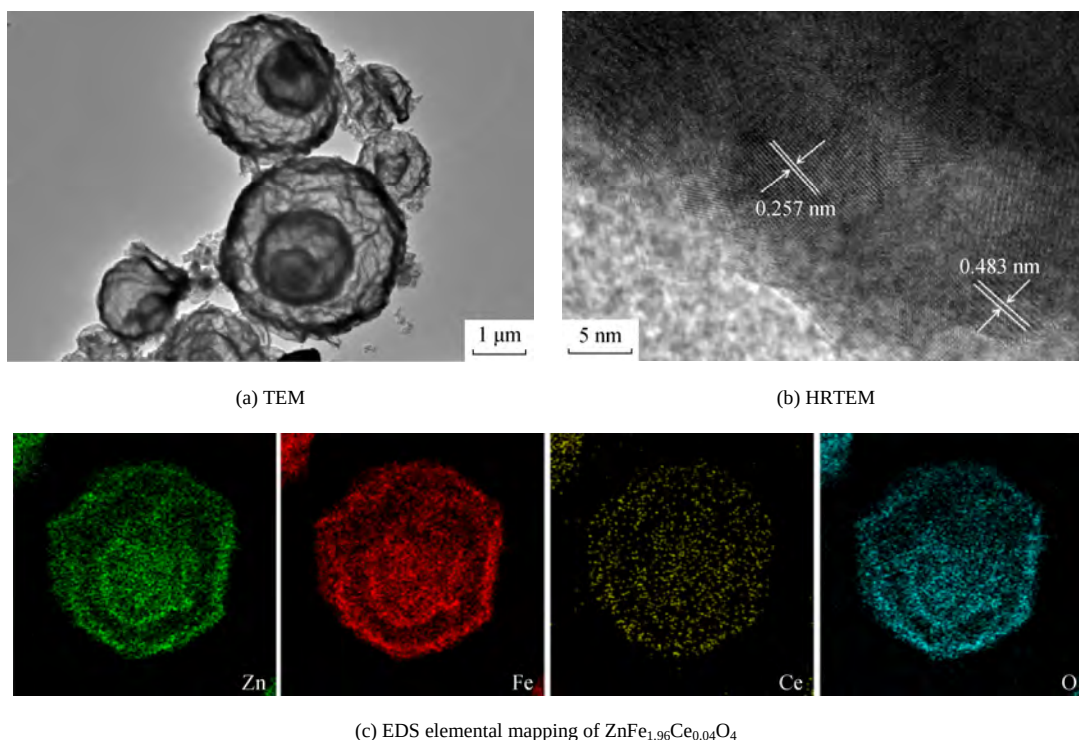


图 4 $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 样品的 TEM 照片、HRTEM 照片和 EDS 元素分布
Fig. 4 TEM, HRTEM images and EDS elemental mapping of $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$

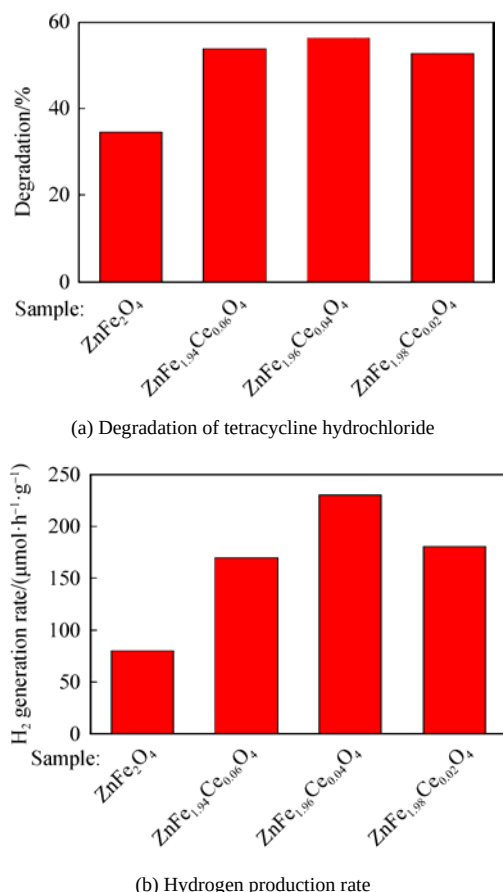


图5 在模拟太阳光照射 40 min 下, $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ 光降解抗生素效率和光解水产氢速率

Fig. 5 Photocatalytic efficiency of tetracycline hydrochloride degradation and hydrogen production rate by $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ in 40 min under simulated solar light irradiation

的光催化降解活性相对较低,在模拟太阳光照射下,约 34.6% 的抗生素在 40 min 内被降解,这归因于其较高的光生电子-空穴对的复合率,降低了它整体的光吸收利用率。然而从掺杂样品的降解活性可以看出, Ce 掺杂剂的引入对抗生素的光催化过程有显著影响: 同样光照时间下, 54.0% 的抗生素被 $\text{ZnFe}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$ 样品降解,且随着 Ce 掺杂量的增加,降解活性进一步提高,优化的 $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 样本在同样反应时间能去除了约 56.6% 的抗生素。然而, Ce 含量的进一步增加,导致抗生素的降解活性略有降低, $\text{ZnFe}_{1.94}\text{Ce}_{0.06}\text{O}_4$ 样品降解 52.7% 的四环素抗生素。光催化活性的增强归因于 Ce 掺杂后的样品中延长了光生电荷的寿命。

为了更进一步了解所制备样品的性能,又进行了光催化产氢测试,如图 5b 所示。通过模拟太阳光的照射,测试 $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ 光解水产氢的性能。以纯 ZnFe_2O_4 为光催化剂时,由于光生电子空穴对快

速复合,其产氢率很低,产氢量为 $80.0 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。掺杂了 Ce 后,产氢效率明显增强。 $\text{ZnFe}_{1.94}\text{Ce}_{0.06}\text{O}_4$ 的产氢效率是最高的,产氢量达到 $230.4 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。可见通过 Ce 掺杂可以有效提高 ZnFe_2O_4 的光解水产氢能力。

2.6 光电流

Ce 掺杂样品获得的优异光催化活性归功于增强的光生电荷对分离。为了测量电荷对分离的程度,通过在掺铟 SnO_2 玻璃上用刮片技术制作电极,分别测量了 ZnFe_2O_4 和 $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 的光电流。在 0.1 mol/L KCl 电解质溶液中,分别以 Ag/AgCl 和 Pt 为参比电极和对数电极,并用制备的光催化剂作为工作电极。由图 6 可见,纯 ZnFe_2O_4 产生的光电流非常微弱。与之相比, $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 样品出现了 1 个更易检测的光电流,这是由于样品中光生电荷对分离增强所致。Ce 的引入在 ZnFe_2O_4 中产生氧空位,它在提取激发态电子以促进扩展光催化的 e^--h^+ 电荷对分离中起着非常重要的作用。

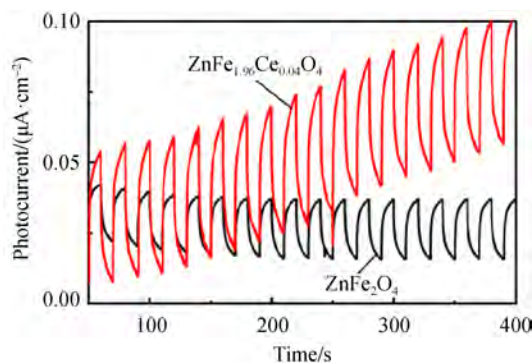


图6 ZnFe_2O_4 和 $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 样品的光电流谱
Fig. 6 Photocurrent spectra of ZnFe_2O_4 and $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$

2.7 捕获剂实验

为了确定不同活性物种在模拟太阳光照射下的生成和作用,使用 $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 作为光催化剂进行了光生电荷的捕获实验,其结果如图 7 所示。

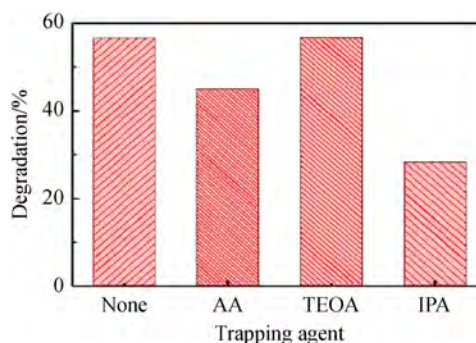


图7 $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 样品的自由基捕获实验
Fig. 7 Trapping experiments of the $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ sample

在这些实验中, 不同的捕获剂抗坏血酸(AA)、三乙醇胺(TEOA)和异丙醇(IPA)被分别引入反应混合物中, 随后分别测定对于超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、空穴(h^+)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的捕获和延缓抗生素分解的影响。由图 7 可见, 三乙醇胺虽然消除了空穴, 但抗生素的分解不受明显阻碍。然而在抗坏血酸和异丙醇的存在下, 光催化活性均显著降低。这表明超氧自由基和羟基自由基的生成都是使四环素抗生素分解的主要原因。

2.8 光催化机理

在模拟太阳光照射下, 激发到导带的电子被吸附的氧吸收, 形成超氧自由基; 后者若进一步与水发生化学反应, 可形成羟基自由基, 也参与抗生素的分解。它们二者是促进抗生素分解的主要物质。另一方面, 激发过程中价带中形成的空穴也将与水发生反应, 并通过连续反应形成羟基自由基。因此, 在模拟太阳光照射下的捕获实验中, 抗生素的分解进一步加快。另外, 当采用超声辐照光催化剂时, 由超声波形成的空化气泡有助于使溶解氧转换产生超氧自由基。溶解氧参与去除抗生素, 这一点在超声条件下的捕获实验中得到证实。总之, 在太阳光照射下, 掺杂的 Ce^{4+} 被光激发电子还原, 从而形成 Ce^{3+} 。然后 Ce^{3+} 与 O_2 反应, 产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 并产生 Ce^{4+} 。 h^+ 同时与水分子反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 随后参与降解有机污染物。因此, 在 Ce 掺杂剂的存在下, 更多的污染物颗粒被降解, 以提高样品 $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 的光催化活性。

3 结论

通过简单水热法制备了掺铈铁氧体多层空心微球, 用于降解水中有害的四环素抗生素。优化后的样品为 $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$, 在模拟太阳光照射条件下 40 min 内降解效率为 56.6%。根据样品的光电流信号证实, Ce 的引入有助于显著提高 ZnFe_2O_4 光生电荷对的分离效率。且捕获实验表明, 羟基自由基是模拟太阳光下降解污染物的主要活性氧物种。掺杂的 Ce^{4+} 被光激发电子还原, 从而形成 Ce^{3+} , 然后 Ce^{3+} 与 O_2 反应, 产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 并产生 Ce^{4+} 。同时, h^+ 与水分子

反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 随后降解有机污染物。在模拟太阳光照射下, $\text{ZnFe}_{1.96}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_4$ 的光解水产氢量达到 $230.4 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。此工作将为光催化降解污染物和光解水产氢提供更多的思路。

参考文献:

- [1] SAEED K, KHAN I, AHAD M, et al. Preparation of ZnO/Nylon 6/6 nanocomposites, their characterization and application in dye decolorization[J]. Appl Water Sci, 2021, 11(6): 1–10.
- [2] CUI N, ZADA A, SONG J, et al. Plasmon-induced ZnO–Ag/AgCl photocatalyst for degradation of tetracycline hydrochloride[J]. Desalin Water Treat, 2022, 245: 247–254.
- [3] YAN R, ZADA A, SUN L, et al. Comparative study of metal oxides and phosphate modification with different mechanisms over g- C_3N_4 for visible-light photocatalytic degradation of metribuzin[J]. Rare Metals, 2022, 41(1): 155–165.
- [4] NAZIR R, KHAN M, REHMAN R U, et al. Adsorption of selected azo dyes from an aqueous solution by activated carbon derived from *Monotheca buxifolia* waste seeds[J]. Soil Water Res, 2020, 15(3): 166–172.
- [5] ILYAS T, RAZIQ F, ILYAS N, et al. FeNi@CNS nanocomposite as an efficient electrochemical catalyst for N_2 -to- NH_3 conversion under ambient conditions[J]. J Mater Sci Technol, 2022, 103: 59–66.
- [6] ILYAS T, RAZIQ F, ALI S, et al. Facile synthesis of MoS_2/Cu as trifunctional catalyst for electrochemical overall water splitting and photocatalytic CO_2 conversion[J]. Mater Des, 2021, 204: 109674.
- [7] 陈昌燕, 王婷婷, 侯建华, 等. 有机羧酸改性对BiOCl粉体的光催化性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(10): 1597–1603.
CHEN Changyan, WANG Tingting, HOU Jianhua, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(10): 1597–1603.
- [8] 程宏飞, 赵炳新, 张蒙, 等. 改性高岭石/g- C_3N_4 复合材料光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1367–1376.
CHENG Hongfei, ZHAO Bingxin, ZHANG Meng, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(7): 1367–1376.
- [9] ZHANG Z, ZADA A, CUI N, et al. Synthesis of ag loaded ZnO/BiOCl with high photocatalytic performance for the removal of antibiotic pollutants[J]. Crystals, 2021, 11(8): 981.
- [10] HE R, OU S, LIU Y, et al. In situ fabrication of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{g-}\text{C}_3\text{N}_4$ S-scheme photocatalyst with improved photocatalytic activity[J]. Chin J Catal, 2022, 43(2): 370–378.
- [11] RAZIQ F, ALIGAYEV A, SHEN H, et al. Exceptional photocatalytic activities of rGO modified (B, N) Co-doped WO_3 , coupled with CdSe QDs for one photon Z-scheme system: A joint experimental and DFT study[J]. Adv Sci, 2022, 9(2): 2102530.
- [12] IJAZ S, EHSAN M F, ASHIQ M N, et al. Preparation of CdS@ CeO_2 core/shell composite for photocatalytic reduction of CO_2 under visible-light irradiation[J]. Appl Surf Sci, 2016, 390: 550–559.