

薄荷碳点/TiO₂ 复合光催化剂的制备及其性能研究

张 英¹, 任 旺¹, 郑兴文¹, 周慧眠¹, 瞿 香¹, 李敏娇^{2*}

(1. 四川轻化工大学化学与环境工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 四川轻化工大学化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘 要:以薄荷粉为生物碳源, 采用一步水热法成功制备出薄荷碳点/TiO₂ 复合光催化剂。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、红外光谱 (FT-IR)、孔隙比表面分析仪 (BET)、表面光电电压 (SPS) 对薄荷碳点/TiO₂ 复合光催化剂的结构、形貌、比表面积及光生电荷分离特性进行了表征; 考察了薄荷碳点/TiO₂ 复合光催化剂对模拟污染物罗丹明 B (RhB) 的催化降解性能。结果表明, 薄荷碳点改善了 TiO₂ 的光催化性能, 超氧自由基·O₂⁻是薄荷碳点/TiO₂ 复合催化剂光催化降解反应中的主要活性自由基。与纯 TiO₂ 样品相比, 2% 薄荷碳点/TiO₂ 的复合光催化剂的光生电子-空穴分离速率最高, 对 RhB 表现出最好的脱色性能, 光催化活性提高了 2.24 倍。

关键词:复合光催化剂; TiO₂; 薄荷粉; 水热法; 降解性能

中图分类号: TF823, TQ426

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)03-0079-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.03.011

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Study on preparation and photocatalytic performance of mint carbon dots/TiO₂ composite photocatalyst

Zhang Ying¹, Ren Wang¹, Zheng Xingwen¹, Zhou Huimian¹, Qu Xiang¹, Li Minjiao^{2*}

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, Sichuan, China; 2. College of Chemical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, Sichuan, China)

Abstract: In this study, mint powder was employed as biological carbon source to prepare mint carbon dots (mint-CDs)/TiO₂ composite photocatalyst by a one-step hydrothermal method. The structure, morphology, specific surface area and photogenerated charges separation characteristics were carefully investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, and surface photovoltage spectroscopy (SPS). Rhodamine B (RhB) was employed as model pollutant to study the photocatalytic activities of mint-CDs/TiO₂ photocatalysts. The results show that mint-CD improve the photocatalytic activity of TiO₂, and superoxide free radical ·O₂⁻ is the main active free radical in the photocatalytic degradation reaction. When the mass ratio of mint-CDs/TiO₂ is 2%, the composite photocatalyst demonstrates the maximum photogenerated charges separation efficiency and degradation activity for RhB, and the photocatalytic activity was increased by 2.24 times compared with reference TiO₂.

收稿日期: 2024-01-17

基金项目: 钒钛资源综合利用四川省重点实验室项目 (2018FTSZ15, 2020FTSZ04); 乡村低成本环境治理技术四川省高校重点实验室开放项目 (XCH2022ZB-04); 四川轻化工大学大学生创新基金项目 (S20221062209)。

作者简介: 张英, 1980 年出生, 女, 四川简阳人, 副教授, 主要从事光电分析及光电催化研究, E-mail: zhyrw@163.com;

* 通讯作者: 李敏娇, 1965 年出生, 女, 江西泰和人, 教授, 主要从事光电催化研究, E-mail: lmj0621@126.com。

Key words: composite photocatalyst, TiO₂, mint powder, hydrothermal method, photocatalytic performance

0 引言

低能耗的光催化技术在解决化工污水、生活废水引起的环境污染时展现出极好的应用前景^[1-2]。二氧化钛(TiO₂)安全无毒、储量丰富、物理性质与化学性质均稳定,是一类优秀的光催化材料^[3-4]。然而TiO₂也存在两个较大缺陷,即:带隙能较宽导致其基本只在紫外光区响应,光生电子与空穴易复合致使量子效率低和光催化活性差^[5-6]。为提高TiO₂在光催化降解应用中的能力,主要通过探索构筑异质结^[7-8],掺杂过渡金属离子^[9-11],修饰贵金属^[12-13]、掺杂非金属离子改性^[14-15]等策略来拓展TiO₂的光吸收范围,减少光生电子与空穴的复合以改善光催化效率。碳基材料因其高活性、高稳定性、高比表面积、低成本、易于生产和结构多样性而成为一种可靠、经济、光响应高效的材料^[16-17]。采用碳基材料对TiO₂光催化剂进行修饰被认为是一种提高TiO₂光催化性能的有效手段。一些碳材料修饰的半导体材料具有特殊的物理化学性能,如活性炭,石墨烯,碳纳米管和碳量子点已经用于TiO₂光催化剂的表面修饰^[18-20],表现出良好的光催化性能。近年来,研究者以植物种子、花瓣、三七粉等生物碳材料作为调控半导体催化剂微观形态的模板,成功制备出一些性能良好的光催化剂^[21-22]。薄荷作为一种高效、经济、天然多功能药食同源的植物,在全国各地都有分布,在日常生活中已被广泛应用于制药、烟草工业、加固材料、食品、化妆品以及香料香精等多个领域。薄荷化学成分主要包括薄荷醇和薄荷酮等挥发性成分与甾体、黄酮、三萜等非挥发性成分^[23]。Lai Chengxu等利用薄荷粉水热法修饰BiOCl成功制备光催化剂催化降解全氟辛酸^[24]。但截止目前,相关报道较少。笔者尝试以薄荷粉为生物碳源制备薄荷碳点修饰TiO₂作为一种新的复合光催化剂,研究该复合光催化剂的光催化活性,并考察该复合光催化剂对模拟污染物罗丹明B(RhB)的降解性能。

1 试验

1.1 薄荷碳点/TiO₂复合催化剂的制备

试验中所用试剂为分析纯试剂。称取5组薄荷粉(薄荷粉与TiO₂质量比分别为0、1%、2%、3%、4%)于干燥洁净的烧杯中,依次加入20 mL无水乙

醇与10 mL钛酸四丁酯,恒温下磁力搅拌1 h,得茶褐色悬浊液。随后取40 mL去离子水缓慢滴加至烧杯中,再次恒温磁力搅拌3 h。搅拌结束后,将混合物转移至聚四氟乙烯高温水热反应釜中在180 ℃下恒温24 h。冷却至室温,将样品用适量去离子水清洗抽滤3次,再用无水乙醇清洗抽滤3次。滤饼转移至坩埚中,将坩埚放置于60 ℃真空干燥箱中干燥24 h。将样品取出,用玛瑙研钵充分研磨得茶褐色薄荷碳点/TiO₂产物,备用。称取1组薄荷粉(0.3 g),加50 mL水恒温下磁力搅拌1 h,转至反应釜中在180 ℃下恒温24 h得薄荷碳点。

1.2 催化剂的表征

催化剂经过充分干燥研磨后在120 ℃下真空干燥1 h,用SSA-4200型比表面测试仪分析催化剂的比表面积和吸附-脱附曲线;用DX-2600X型X射线衍射仪(丹东方圆仪器)表征薄荷碳点/TiO₂复合催化剂的晶体结构;使用VEGA 3 SBU型扫描电镜仪对2%薄荷碳点/TiO₂的复合光催化剂的形貌进行表征;用UH4150型紫外-可见(UV-Vis)分光光度计测试各复合催化剂的光响应能力(BaSO₄为参比样);采用自行组装表面光电压仪测定薄荷碳点/TiO₂复合光催化剂的表面光电压值。用FTIR-650型红外光谱仪表征样品;在365 nm紫外灯下,拍摄经水热处理的薄荷粉荧光照片。

1.3 光催化性能测试

为表征薄荷碳点/TiO₂复合催化剂对有机污染物的光催化降解活性,以10 mg/L RhB溶液的降解脱色效果进行评估。将50 mg薄荷碳点/TiO₂复合光催化剂投入到含有50 mL RhB溶液的透明石英管中,置于光化学反应仪中(Phchem III,北京纽比特科技),避光反应30 min,磁力搅拌以促进尽快达到吸附平衡。再用氙灯(500 W)模拟太阳光照射RhB溶液4 h后,高速离心分离上述溶液。用UH4150型UV-Vis分光光度计测分离所得上层清液的光谱,按公式(1)中的参数计算有机溶液RhB的降解情况:

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

式中, η 表示RhB的脱色率,%; A_0 为初始反应浓度 C_0 的有机溶液在554 nm处的吸光度; A_t 为光照4 h后溶液(C_t)在554 nm处的吸光度。光照前,分别加入2 mL浓度为5 mmol/L的捕获剂草酸铵(AO)、苯醌(BQ)及异丙醇(IPA)于不同质量比薄

荷碳点/TiO₂ 催化剂降解反应体系中测定反应中活性中间体。捕获剂 AO 可以捕获空穴 h⁺ 自由基, BQ 测定·O₂⁻ 离子自由基, 而 IPA 用以确定·OH 自由基的存在。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

为表征复合光催化剂的物相和组成特征, 对 TiO₂ 样品和薄荷碳点/TiO₂ 光催化剂样品进行 XRD 表征(图 1)和 SEM 扫描(图 2)。XRD 测试结果表明, 催化剂物相结构以锐钛矿型 TiO₂ 为主, 并含有少量的金红石型 TiO₂。除 TiO₂ 特征峰之外, 所有

复合样品未见其他明显的衍射峰, 原因可能是生产的碳点含量太低(图 1(a))。放大图发现薄荷碳点与 TiO₂ 复合后, TiO₂ 的特征衍射峰有不同程度的整体偏移(图 1(b)), 说明薄荷碳点与 TiO₂ 不是简单复合, 而是通过强的相互作用碳点改变了 TiO₂ 的晶胞参数, 使晶面间距变大。

纯 TiO₂ 样品(图 2(a))和薄荷碳点/TiO₂ 催化剂(图 2(b))的 SEM 表征如图 2 所示。由图 2 可看出, 纯 TiO₂ 样品的微观形貌均为不规则微球, 薄荷碳点修饰后的 TiO₂ 粒子分散均匀且尺寸变小, 说明生物质碳组织有效改善了 TiO₂ 的团聚, 可能赋予 TiO₂ 更大的比表面积和更多的表面活性位点。

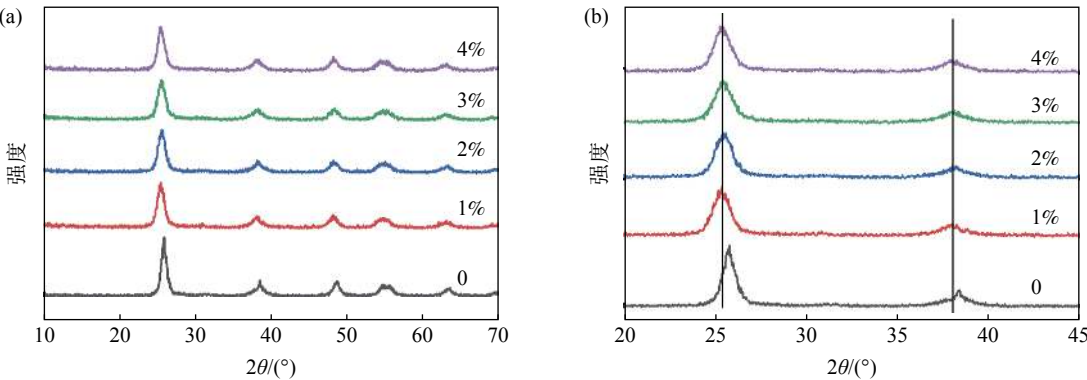


图 1 (a) 薄荷碳点/TiO₂ 复合催化剂的 XRD 谱; (b) 复合催化剂 XRD 谱的局部放大
Fig. 1 (a) XRD patterns of mint CDs/TiO₂ composite photocatalysts with different mass ratio;(b) The enlarged XRD patterns of composite photocatalysts

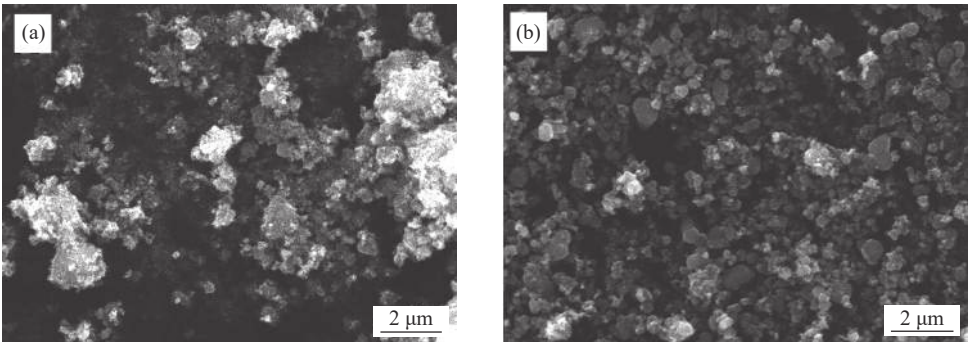


图 2 (a) 纯 TiO₂ 和 (b) 2% 薄荷碳点/TiO₂ 催化剂的 SEM 形貌
Fig. 2 SEM images of (a) TiO₂ and (b) 2% mint CDs/TiO₂

为考察薄荷碳点是否有效增加 TiO₂ 催化剂的比表面积, 进行了比表面测试, 结果如表 1 所示。结果表明, 碳点不同程度地改善了 TiO₂ 的比表面积; 当薄荷粉与 TiO₂ 质量比达到 2% 时, 所制备的光催化剂比表面积达到了 162.0 m²/g, 比纯 TiO₂ 的比表面积(115.4 m²/g)提升约 40.37%, 可能的原因是薄荷碳点有效抑制了 TiO₂ 的生长; 然而继续增加薄荷碳点的含量, 则碳点会覆盖部分 TiO₂ 原有的部分表面微孔结构, 造成比表面积的减小。

表 1 不同质量比薄荷碳点/TiO₂ 光催化剂的比表面积
Table 1 Specific surface of mint CDs/TiO₂ composite photocatalysts with different mass ratio

薄荷/TiO ₂ (质量比)	比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)
0 : 100	115.4
1.0 : 100	154.4
2.0 : 100	162.0
3.0 : 100	160.8
4.0 : 100	155.3

为验证水热合成法成功制备了薄荷粉碳点/TiO₂复合光催化剂,利用红外光谱表征薄荷粉碳点/TiO₂样品,结果如图3所示。纯TiO₂红外光谱在1 630 cm⁻¹处和470~720 cm⁻¹范围内呈现Ti-O-Ti的特征吸收峰,薄荷粉碳点/TiO₂在470~720 cm⁻¹范围内的宽峰归属于Ti-O-Ti和Ti-O-C的吸收峰。与纯TiO₂红外光谱相比,薄荷粉碳点/TiO₂样品在3 430、2 920、2 850、1 630 cm⁻¹和1 380 cm⁻¹处的吸收峰增强数倍,可归属于薄荷粉碳点表面丰富的O-H、N-H以及饱和C-H键的伸缩和变形振动。1 470 cm⁻¹和1 270 cm⁻¹处新增吸收峰可归属于碳点C=C、C=N键的伸缩振动。图3中插图为薄荷粉碳点(CDs)在365 nm波长紫外灯下发出蓝色荧光的照片,说明水热法成功制备得到薄荷碳点。结合XRD和红外等图谱表征,说明薄荷碳点被成功制备并与TiO₂复合。

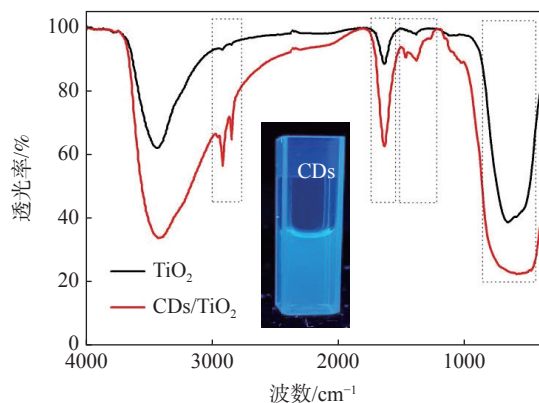


图3 TiO₂与薄荷碳点/TiO₂的红外光谱(插图为薄荷碳点荧光照片)

Fig. 3 FT-IR spectra of mint CDs/TiO₂ and TiO₂, inset is photograph of mint carbon dots under irradiation of a 365 nm UV lamp

为表征复合催化剂的光生电荷分离特性,对薄荷碳点/TiO₂复合光催化剂进行了表面光电压测试。从图4可见,纯TiO₂的表面光电压较小,说明纯TiO₂中光生电子-空穴对容易复合,对太阳光的利用率较低。而薄荷碳点/TiO₂复合催化剂表面光电压的波长响应峰值出现红移且表面光电压信号显著增强,说明薄荷碳点有效提高了光响应,加速了复合催化剂光生电子-空穴的分离,延长光生电荷寿命。图4中2%薄荷碳点/TiO₂复合催化剂的响应峰最高,说明适量的薄荷碳点与TiO₂进行复合能够有效地抑制对电子-空穴复合,增强光催化活性。但是过高的碳点却导致了SPS响应信号变弱,这是可能因为过量的薄荷碳点覆盖在TiO₂表面,阻碍了光穿透

复合催化剂的晶体界面,影响TiO₂的激发。该结果与光催化活性结果(图5)一致。

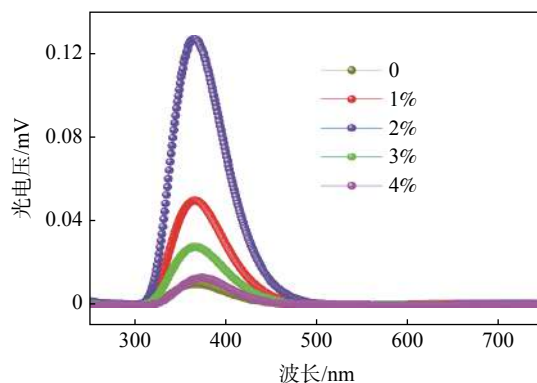


图4 不同质量比薄荷碳点/TiO₂复合催化剂SPS图谱
Fig. 4 Surface photovoltage response of mint CDs/TiO₂ photocatalysts with different mass ratio

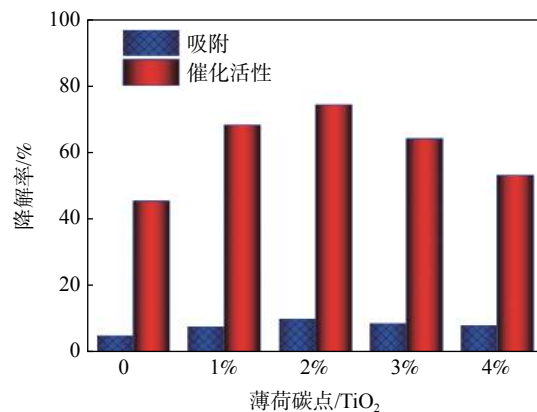


图5 不同催化剂光催化降解RhB活性(500 W 氙灯照射240 min)

Fig. 5 Decolorization efficiency of RhB over mint CDs/TiO₂ photocatalysts with different mass ratio

2.2 光催化性能

通过模拟太阳照射下RhB的催化降解脱色率来评价催化剂的光催化性能。将不同薄荷碳点/TiO₂光催化剂加入RhB溶液(10 mg/L)中,在模拟太阳光照射或吸附4 h后,不同催化剂体系对RhB的脱色情况如图5所示。暗态下薄荷碳点/TiO₂复合光催化剂对RhB的吸附均小于10%,薄荷碳点/TiO₂光催化剂催化活性均明显高于纯TiO₂样品,并且随着碳点增加,RhB脱色率表现出先增加后减小的现象。当薄荷/TiO₂的质量比为2%时,复合光催化剂对RhB催化降解达到最佳,降解率达到75%。根据光催化脱色结果可知,复合催化剂对RhB脱色起主要作用的不是吸附而是光催化降解。复合催化剂在太阳光下能够产生更多的活性自由基,有效加速有机污染物的降解脱色反应。

进一步考察了光催化降解RhB的动力学参数。

图6(a)为不同催化剂上RhB的浓度随时间的变化。结果表明,2%薄荷碳点/TiO₂催化剂作用下,RhB浓度下降速度最明显。对数据做进一步处理,发现 $\ln(C/C_0)$ 与时间 t 之间存在较好的线性关系(如图6(b)),表明RhB降解符合一级反应动力学,RhB在TiO₂表面光催化降解速率常数为 0.00235 min^{-1} 。而RhB在复合催化剂表面降解速率常数均有提高,其中在2%薄荷碳点/TiO₂光催化剂表面RhB降解速率常数最高,速率常数为 0.00526 min^{-1} ,即2%薄荷碳点/TiO₂复合催化剂光催化活性最高,较参考TiO₂提高了2.24倍。

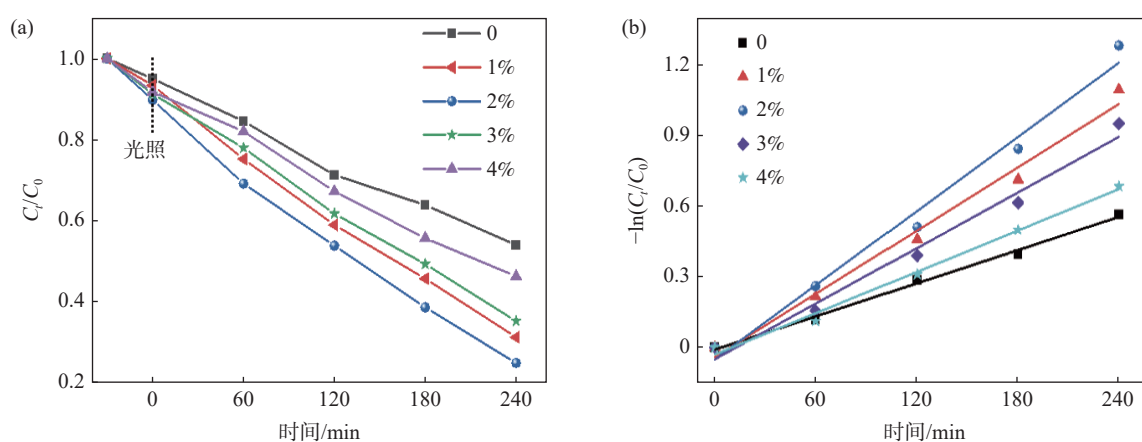


图6 催化剂降解RhB的(a)浓度随时间变化和(b)一级反应拟合曲线

Fig. 6 Photocatalytic destruction of RhB with different samples (a); and (b) fitted first-order kinetic curve of RhB over different samples

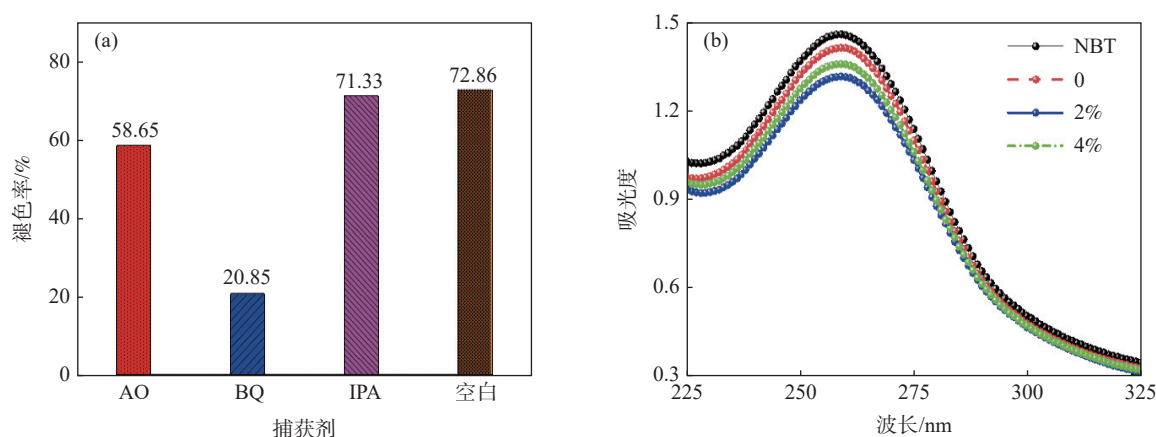


图7 (a)不同捕获剂对2%薄荷碳点/TiO₂催化RhB脱色率的影响;(b)NBT在不同催化剂体系中可见光照4h后紫外-可见吸收光谱(RhB初始浓度为10 mg/L)

Fig. 7 (a) Effect of different scavengers on decolorization efficiency of RhB over 2% mint CDs/TiO₂; (b) UV-Vis spectra of NBT in different photocatalytic systems after visible light irradiation for 4 h (The initial concentration of RhB is 10 mg/L)

为检测复合催化剂生成活性自由基 $\cdot\text{O}_2^-$ 的能力,加入四氮唑蓝(NBT)对光催化降解污染物过程进行了考察,试验结果如图7(b)所示。与催化剂体系相比,光照后各反应体系中NBT溶液均在波长

为确定薄荷碳点/TiO₂催化体系中降解有机物RhB的主要活性自由基,进行了自由基捕获试验(图7)。在2%薄荷碳点/TiO₂的光催化降解体系中分别加入苯醌(BQ)、异丙醇(IPA)和草酸铵(AO)捕获剂,经模拟太阳光下照射后,RhB溶液的脱色结果如图7(a)所示。与未加捕获剂的空白组相比,BQ的加入对催化剂光催化降解RhB的抑制作用最明显,其次是捕获剂AO。结果表明,2%薄荷碳点/TiO₂催化剂在RhB催化降解过程中起作用的是超氧自由基 $\cdot\text{O}_2^-$ 与空穴 h^+ ,其中超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)起主导作用。

259 nm处吸收强度吸收均下降。2%薄荷碳点/TiO₂复合光催化剂使得NBT浓度下降最多,则表明复合催化剂所产生的 e^-/h^+ 发生了有效的分离,光生电子 e^- 与 O_2 反应产生超氧自由基浓度最高,而高的 $\cdot\text{O}_2^-$

会加速对 RhB 的降解,表现出高的光催化活性,该结果与光催化活性试验结果一致。

3 结论

通过一步水热法将薄荷碳点与 TiO_2 复合得到薄荷碳点/ TiO_2 复合催化剂,通过研究得到以下结论:

1) 薄荷碳点显著抑制了 TiO_2 的晶体生长,促进 TiO_2 光生电子-空穴对的有效分离,加速 $\cdot\text{O}_2^-$ 的产生。

2) 薄荷碳点/ TiO_2 复合催化剂对 RhB 具有良好的光催化降解活性,当薄荷/ TiO_2 质量比为 2% 时,催化剂对 RhB 表现出最好的脱色性能,光催化活性较参考 TiO_2 提高了 2.24 倍。

3) 超氧自由基 $\cdot\text{O}_2^-$ 是薄荷碳点/ TiO_2 复合催化剂光催化降解反应中的主要活性自由基。

4) 利用薄荷作为生物碳源修饰 TiO_2 制备得到的复合光催化剂提高了 TiO_2 的光催化活性,在有机污染物的水处理方面具有一定的应用前景。

参考文献

- [1] Han F, Kambala V S R, Srinivasan M, *et al.* Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review[J]. Appl. Catal. A: Gen., 2009, 359: 25–40.
- [2] Zhu X, Li B. Convergence of efficiency of environmental pollution control investment in the coastal areas of China[J]. J. Coastal Res., 2020, 105: 36–41.
- [3] Al-Mamun M R, Kader S, Islam M S, *et al.* Photocatalytic activity improvement and application of UV- TiO_2 photocatalysis in textile wastewater treatment: A review[J]. J. Environ. Chem. Eng., 2019, 7(5): 103248.
- [4] Yu Y, Li F, Han X, *et al.* High-performance metal oxide-modified V/ TiO_2 catalysts for selective oxidation of 2-methylnaphthalene to 2-naphthaldehyde: An experimental and theoretical study[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2021, 60(8): 3435–3451.
- [5] Ren Yuanwen, Wang Jing, Guo Yu, *et al.* Progress in preparation and photocatalytic properties of high efficiency TiO_2 nanomaterials[J]. J. Func. Mater. Dev., 2020, 26(1): 24–29.
(任元文, 王竞, 郭玉, 等. 高效 TiO_2 纳米材料制备及其光催化性能研究进展 [J]. 功能材料与器件学报, 2020, 26(1): 24–29.)
- [6] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, *et al.* Understanding TiO_2 photocatalysis: Mechanisms and materials[J]. Chem. Rev., 2014, 114(19): 9919–9986.
- [7] Elzawiei Y S M, Hashim M R, Halim M M, *et al.* Characterization and growth of TiO_2/ZnO on PTFE substrates at different volumetric ratios using chemical bath deposition[J]. Coatings, 2023, 13(2): 379.
- [8] Ren Wang, Li Minjiao, Zhang Ying, *et al.* Study on fabrication and photocatalytic performance of $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ heterojunctions[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(3): 53–58.
(任旺, 李敏娇, 张英, 等. $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 异质结的制备及其光催化性能研究 [J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(3): 53–58.)
- [9] Karimi-Maleh H, Kumar B G, Rajendran S, *et al.* Tuning of metal oxides photocatalytic performance using Ag nanoparticles integration[J]. J. Mol. Liq., 2020, 314: 113588.
- [10] Wang Y, Zhang R, Li J, *et al.* First-principles study on transition metal-doped anatase TiO_2 [J]. Nanoscale Res. Lett., 2014, 9(1): 1–8.
- [11] Ren Qingyun, Wang Songtao, Li Wenjing, *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of Zr doped TiO_2 nanoparticles[J]. J. Funct. Mater., 2021, 52(11): 11164–11168.
(任庆云, 王松涛, 李汶静, 等. Zr 掺杂 TiO_2 纳米粒子的合成及光催化性能研究 [J]. 功能材料, 2021, 52(11): 11164–11168.)
- [12] Liu Bing, Gong Huili, Liu Rui, *et al.* One-step synthesis of TiO_2 -Au composite and its performance for photocatalytic hydrogen evolution[J]. Chinese J. Appl. Chem., 2019, 36(9): 1071–1084.
(刘兵, 宫辉力, 刘锐, 等. 一步法制备二氧化钛-金复合材料及其光解水制氢性能 [J]. 应用化学, 2019, 36(9): 1071–1084.)
- [13] Gao Jingyu, Li Lina, Zhao Yubao. Highly efficient degradation of organohalides pollutants by Pd/ TiO_2 photocatalyst[J]. Environ. Prot. Sci., 2021, 47(5): 133–139.
(高靖雨, 李莉娜, 赵玉宝. Pd- TiO_2 光催化高效降解有机卤代污染物 [J]. 环境保护科学, 2021, 47(5): 133–139.)
- [14] Wang Zhumei, Zhang Tianfeng, Li Yueming, *et al.* Photocatalytic properties of S-doped TiO_2 nanopowders prepared by sol-gel method method[J]. J. Synth. Cryst., 2018, 47(4): 765–769, 776.
(王竹梅, 张天峰, 李月明, 等. 溶胶-凝胶法制备 S 掺杂 TiO_2 纳米粉体的光催化性能 [J]. 人工晶体学报, 2018, 47(4):

765–769, 776.)

- [15] Li Jiabi, Wu Xi, Liu Shengwei. Fluorinated TiO₂ hollow photocatalysts for photocatalytic applications[J]. Acta Phys. Chim. Sin., 2021, 37(6): 2009038.
- [16] Rasool M A, Sattar R, Anum A, *et al.* An Insight into carbon nanomaterial-based photocatalytic water splitting for green hydrogen production[J]. Catalysts, 2023, 13: 66.
- [17] Konstantinova E A, Kokorin A I, Sakthivel S, *et al.* Carbon-doped titanium dioxide: Visible light photocatalysis and EPR investigation[J]. Chimia, 2007, 61: 810–814.
- [18] He Jie, Che Juanrong, Liu Shunan, *et al.* Activated carbon modified titanium dioxide/bismuth trioxide adsorbent: One-pot synthesis, high removal efficiency of organic pollutants, and good recyclability[J]. J. Colloid. Interf. Sci., 2023, 648(15): 1034–1043.
- [19] Artar E, Arvas M B, Gorduk O, *et al.* Facile synthesis strategy for phthalocyanine-titanium dioxide/multi-walled carbon nanotube/poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) ternary composite electrodes via one-step electrochemical method for supercapacitor applications[J]. Synthetic Met., 2023, 297: 117401.
- [20] Bokare A, Chinnusamy S, Erogbogbo F. TiO₂-graphene quantum dots nanocomposites for photocatalysis in energy and biomedical applications[J]. Catalysts, 2021, 11: 319.
- [21] Guo Xueying, Wang Qianqian, Lai Qiongyu, *et al.* Biomass-templated fabrication of metallic materials for photocatalytic and bactericidal applications[J]. Materials, 2019, 12: 1271.
- [22] Liao Hongru, Ran Yu, Zhong Junbo, *et al.* Panax notoginseng powder-assisted preparation of carbon-quantum-dots/BiOCl with enriched oxygen vacancies and boosted photocatalytic performance[J]. Environ. Res., 2022, 215: 114366.
- [23] Wang Zhaofeng, Ding Zimian, He Jiang, *et al.* Progress in chemical constituents, pharmacological activities and product development of mentha haplocalyx briq[J]. Mod. Chin. Med., 2020, 22(6): 979–984.
(王兆丰, 丁自勉, 何江, 等. 薄荷化学成分药理作用与产品研发进展 [J]. 中国现代中药, 2020, 22(6): 979–984.)
- [24] Lai Chengxu, Zhong Junbo, Chen Jiufu, *et al.* Mint powder assisted synthesis of CQDs/BiOCl with tunable OV and improved photocatalytic property[J]. J. Ind. Eng. Chem., 2023, 128: 306–316.

编辑 杨冬梅

~~~~~

(上接第 70 页)

- [15] Li Zhaosheng, Luo Wenjun, Zhang Minglong, *et al.* Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(2): 347–370.
- [16] Nagabhushana G P, Tavakoli A H, Navrotsky A. Energetics of bismuth vanadate[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2015, 225(2): 187–192.
- [17] Lin Xue, Li Hongji, Yu Lili, *et al.* Efficient removal rhodamine B over hydrothermally synthesized fishbone like BiVO<sub>4</sub>[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(10): 4424–4429.
- [18] Wang Xiaowen, Mu Bin, Hui Aiping, *et al.* Low-cost bismuth yellow hybrid pigments derived from attapulgite[J]. Dyes and Pigments, 2018, 149: 521–530.
- [19] L Sandhya Kumari, P Prabhakar Rao, A Narayana Pillai Radhakrishnan, *et al.* Brilliant yellow color and enhanced NIR reflectance of monoclinic BiVO<sub>4</sub> through distortion in VO<sub>4</sub> tetrahedra[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2013, 112: 134–143.
- [20] Mohamad Fakhru, Ridhwan Samsudin, Suriati Sufian, *et al.* Synergistic effects of pH and calcination temperature on enhancing photodegradation performance of m-BiVO<sub>4</sub>[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 81: 305–315.

编辑 邓淑惠