

TiO₂/Pt/玉米秸秆碳微球复合材料 对光催化分解水制氢性能的影响

周云龙¹, 孙萌^{2*}

(1. 闽南理工学院, 福建 泉州 362242; 2. 东北电力大学, 吉林 吉林 132012)

摘要:以玉米秸秆为原料,通过热熔法制备出 TiO₂/Pt/玉米秸秆碳微球复合光催化剂。利用 SEM、TEM、XRD、FT-IR、XPS、UV 等方法对 TiO₂/Pt/玉米秸秆碳微球进行表征。结果表明,TiO₂/Pt/玉米秸秆碳微球复合材料具有更高的光催化性能和光稳定性。在可见光照射、TiO₂/Pt 与玉米秸秆碳微球质量比为 1:0.3 时,光催化分解水制氢效率最高,达到 1 120 μmol/(h·g),是 TiO₂/Pt 制氢量的 56 倍。修饰在 TiO₂ 上的玉米秸秆碳微球具有良好的导电性,可促进 TiO₂ 光生电子的转移。同时,碳微球的加入增大了复合光催化剂的比表面积,提高了光催化制氢效率,为新型生物质光催化体系提供新思路。

关键词:玉米秸秆;牺牲剂;制氢;光催化

中图分类号:O643;O613

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)05-0172-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.033

Effect of TiO₂/Pt/corn stalk carbon microsphere composites on performance of photocatalytic hydrogen production from water decomposition

ZHOU Yun-long¹, SUN Meng^{2*}

(1. Minnan University of Science and Technology, Quanzhou 362242, China;

2. Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China)

Abstract: TiO₂/Pt/corn stalk carbon microspheres composite photocatalyst is prepared through hot melt method. The structure, composition and properties of TiO₂/Pt/corn stalk carbon microsphere are characterized by means of SEM, TEM, XRD, FT-IR, XPS, UV, etc. The performance of the composite is evaluated in photocatalytic water decomposition to hydrogen. It is found that TiO₂/Pt/corn stalk carbon microsphere composite has higher photocatalytic performance and photostability. Under visible light irradiation and 1:0.3 of mass ratio of TiO₂/Pt to corn stalk carbon microspheres, hydrogen production efficiency reaches the largest, being 1,120 μmol·h⁻¹·g⁻¹, which is 56 times that over TiO₂/Pt. Experimental and characterization results show that the corn stalk carbon microspheres modified on TiO₂ have good conductivity and can promote the photogenerated electrons of TiO₂ to transfer. Meanwhile, the addition of carbon microspheres increases the specific surface area of the composite photocatalyst, and improves the efficiency of photocatalytic hydrogen production, which provides a new idea for new biomass photocatalytic system.

Key words: corn straw; sacrificial agent; hydrogen production; photocatalysis

随着化石资源的消耗,全球气候变暖、空气污染等环境问题日益显著^[1]。开发可再生、清洁能源是解决污染的主要途径,其中利用水和太阳能制氢被广泛关注^[2-3]。TiO₂ 是传统、高效的光催化剂,光激发状态下,可促使水中 H⁺ 和 OH⁻ 分离产生氢气^[4]。但是,单纯的光催化剂制氢效率极低,通过助催化剂加速光生电子对水的还原效应,牺牲剂作为电子供体消耗空穴,是提高光催化效率的重要手段^[5-6]。1980 年, Kawai 和 Sakata 等^[7] 首次将牺牲剂应用到光催化分解水制氢体系,达到外加电子消耗空穴并大大提高光催化效率的目的。

光催化剂合适的带隙和能带位置、表面丰富的活性位点是光催化制氢的重要前提^[8]。掺杂具有 $dn(0 < n < 10)$ 电子构型的过渡金属离子控制价带,减少禁带宽度,调整带隙,使其达到可见光区域^[9-10]。掺杂元素可以改变催化材料晶格间距,但极易造成元素混淆和二次污染问题^[11]。碳球由于具有高的结构稳定性、可调节的孔隙率和良好的电子传输性,越来越受到人们的关注^[12]。与传统石墨化碳球和芳香类聚合物微球不同,以不同生物质衍生物(如木糖、葡萄糖或玉米秸秆)为碳源,通过水热炭化制备的碳微球具备碳球传递电子的特性^[13-14]。空心

收稿日期:2022-05-09;修回日期:2023-03-09

作者简介:周云龙(1960-),男,博士,教授,研究方向为能源化工,ylzhou@necpu.edu.cn;孙萌(1989-),女,博士研究生,研究方向为生物质能源研究,通讯联系人, sunmeng1227@126.com。

微球种类繁多,根据其结构的不同,可分为简单的空心微球、碳微球^[15]。值得注意的是,由于玉米秸秆水热制备的碳微球同样具备碳球的大的比表面积、多孔的球状结构和传递电子特点,同时具有制备成本低、可持续利用效率高等优点^[16-17]。与TiO₂负载,基于玉米秸秆生物质的水热碳微球表面具有大量的含氧基团,水热碳微球在经过反应后,可以获得石墨化结构和较高的比表面积。但是,目前关于TiO₂/玉米秸秆衍生物碳微球复合材料在可见光照射下分解水制氢性能的研究甚少^[18]。

笔者以玉米秸秆为碳源,通过热熔法制备出TiO₂/玉米秸秆碳微球复合光催化纳米材料。碳微球具有较好的比表面积和导电性,促进TiO₂光催化剂中光生电子迁移,从而提高其光催化活性。同时研究了TiO₂/玉米秸秆碳微球在可见光照射下,光催化分解水制氢的机制。

1 实验部分

1.1 试剂

玉米秸秆收集于吉林省吉林市船营区欢喜乡农田,将玉米秸秆用万能破碎机粉碎,筛分(40目筛子)后,保存备用。二氧化钛P25、氯铂酸钾;实验用水均为超纯水。实验所有试剂均采用分析纯。

1.2 实验过程

1.2.1 TiO₂/Pt光催化剂的制备

1 g 二氧化钛(粉末)溶于400 mL去离子水中,加入0.005 g/mL的氯铂酸钾溶液5 mL、甲醇50 mL,300 W 氙灯照射1 h,照射过程中保持500 r/min 搅拌,结束后抽滤,用去离子水反复清洗,放入真空干燥箱中干燥12 h,保存备用,记为TiO₂/Pt。

1.2.2 玉米秸秆碳微球的制备

洗涤并烘干后的玉米秸秆粉碎成40~60目的颗粒。取球磨好的玉米秸秆1 g 加入到7% NaOH/12% 尿素/81% 水的50 mL 混合溶液中,在转速200 r/min 条件下搅拌12 h。将全部溶液转移至高压反应釜中,在250℃下加热16 h,在60℃恒温干燥箱内烘干,研磨,保存。

取适量水热微碳球于小瓷舟中,在高纯氩气(40 mL/min)气氛下,升温速率为10℃/min,温度达到550℃,冷却至室温后得到热处理后的碳微球,简称为BCS。

1.2.3 TiO₂/Pt/BCS复合材料的制备

取0.1 g TiO₂/Pt与一定量BCS均匀混合,加入40 mL水中。将烧杯置于50℃水浴加热搅拌至干,

随后放入50℃真空干燥箱中烘干^[26]。取研磨后的样品在真空管式炉中煅烧(550℃,4 h),加速速率为5℃/min,冷却至室温,得到不同质量浓度的复合材料TiO₂/Pt/BCS,记为TPBC,其中按照TiO₂/Pt与BCS质量比为1:0.1、1:0.3、1:0.5、1:0.7,样品分别命名为TPBC-1、TPBC-3、TPBC-5、TPBC-7。

1.3 光催化水制氢实验

将0.1 g TPBC光催化剂分散到100 mL去离子水中。光催化在线分析系统始终保持真空状态,光源采用300 W 氙灯,反应过程中混合液处于搅拌状态。在光催化过程中,用循环冷却水对反应溶液进行降温,温度降低至5℃。多次向反应器中通入N₂,置换反应器中的空气。反应后得到的气相产物用配备的气相色谱仪分析,采用热岛检测器(TCD),N₂作为载气。每小时检测1次氢气产生量。

1.4 表征方法

利用扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂的形貌特征;利用X射线粉末衍射仪(XRD)测定催化剂的晶体结构;利用X射线光电子能谱仪(XPS)分析材料组成元素;利用傅里叶红外吸收光谱仪分析官能团结构;利用UV-VIS-NIR分光光度计测试吸光度;利用电化学阻抗谱测试光生电子与空穴分离性能。

2 结果与讨论

2.1 SEM、TEM分析

利用扫描电镜(SEM)分析TPBC-3、TiO₂/Pt复合材料的微观结构,透射电镜图(TEM)分析TPBC-3纳米结构,结果如图1所示。从图1(a)、图1(b)

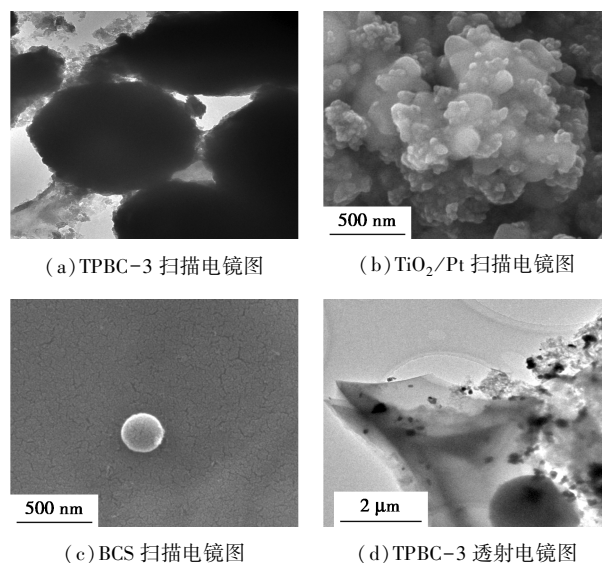


图1 复合催化剂SEM和TEM图

中可以看出,玉米秸秆碳微球表面有许多 TiO₂/Pt 粒子,这些 TiO₂/Pt 粒子出现团簇现象。从图 1(c) 中可以看出,BCS 呈现球形,表面有丰富的通道分布,BCS 的平均粒径大约在 200~220 nm 范围内。从图 1(d) 中可以看出,BCS 为孔道负载床层,其上分布着许多粒状纳米 TiO₂,且均匀分散在秸秆表面,BCS 为非晶态结构,与文献[19]中记录的信息相同。证明成功将 BCS 负载并与 TiO₂/Pt 形成 TPBC-3 复合材料。

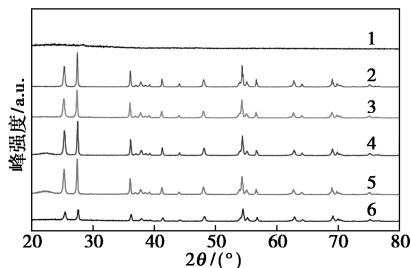
通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法研究了制备的不同样品的多孔性质和比表面积,结果如表 1 所示。从表 1 可知,TiO₂ 纳米颗粒具有较低的比表面积、孔容和平均孔径,分别为 13.25 m²/g、0.095 cm³/g、2.11 nm。BCS 的 BET 值最大,分别为 1 811 m²/g、4.12 cm³/g、100 nm。TPBC-3 的比表面积增至 85 m²/g,约为纯 TiO₂ 的 6.41 倍。这与 TiO₂ 中添加 BCS 有关。与 BCS 相比,TPBC 的比表面积均有所下降,这主要是由于其内部的固体碳球多孔结构导致的^[15]。与单纯的 TiO₂ 纳米颗粒相比,TPBC 复合材料表现出更多的活性位点,促进光生电子的转移^[10]。

表 1 不同样品的物理特性

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
TiO ₂	13.25	0.095	2.11
BCS	1811.00	4.12	100
TPBC-3	85.00	2.25	8.21

2.2 XRD 分析

不同样品的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,TPBC-1、TPBC-3、TPBC-5、TPBC-7、TiO₂/Pt、BCS 在 2θ 为 26.3、28.8、36.1、44、48.5° 处均出现衍射峰^[20]。TiO₂ 作为光催化剂主要以金红石相和锐钛矿相为主,其中锐钛矿相有更大的禁带宽度,所以其电子-空穴对有更高的氧化还原能力。



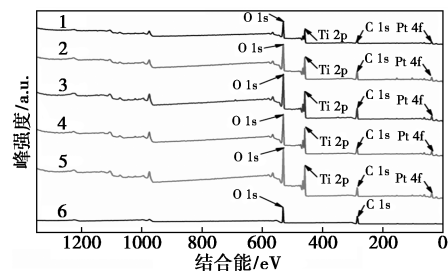
1—BCS;2—TPBC-1;3—TPBC-3;4—TPBC-5;5—TPBC-7;
6—TiO₂/Pt

图 2 反应后催化剂 XRD 图

TPBC-1、TPBC-3、TPBC-5、TPBC-7、TiO₂/Pt 锐态峰强度较高。2θ 为 44° 处出现 C 特征衍射峰,说明碳微球已经部分被石墨化。

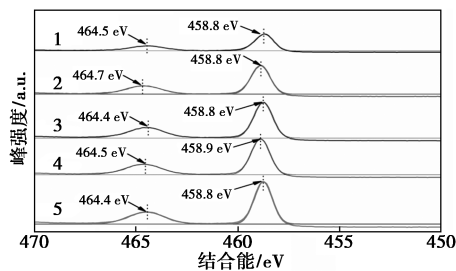
2.3 XPS 分析

光催化反应后 TPBC-3、TiO₂/Pt、BCS 的 XPS 谱图如图 3 所示。从图 3(b) 中可以看出,TPBC-3 和 TiO₂/Pt 中 Ti 2P 特征峰值为 458.8 eV 和 464.4 eV,



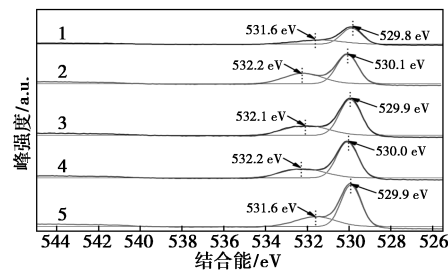
1—TPBC-1;2—TPBC-3;3—TPBC-5;4—TPBC-7;
5—TiO₂/Pt;6—BCS

(a) 全谱



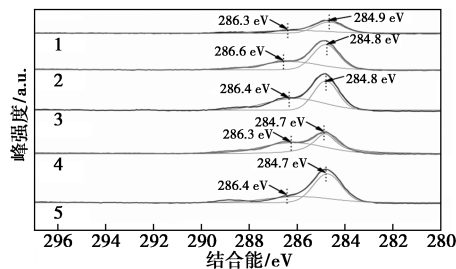
1—TPBC-7;2—TPBC-5;3—TPBC-3;4—TPBC-1;5—TiO₂/Pt

(b) Ti 2P 谱图



1—TPBC-7;2—TPBC-5;3—TPBC-3;4—TPBC-1;5—TiO₂/Pt

(c) O1S 谱图



1—TPBC-7;2—TPBC-5;3—TPBC-3;4—TPBC-1;5—TiO₂/Pt

(d) C 1S 谱图

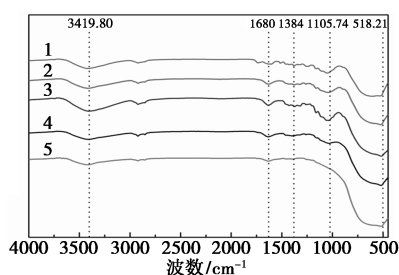
图 3 光催化剂的 XPS 谱图

属于 TiO₂ 表面八面体配位结构特征峰^[21]。从图 3 (c) 中可以看出, TPBC-3 的 O_{1s} 峰出现在 529.76、533.5 eV, O_{1s} 主要存在于金属氧化物 TiO₂ 晶格内, TiO₂ 中 O_{1s} 结合能在 529.9 ~ 531.6 eV 之间, 而 531.6 eV 左右出现的峰值证实了 TiO₂ 表面吸附·OH 及氧气的存在^[21]。TPBC-3 中 BCS 本身具有大孔道、高比表面积的特性, O_{1s} 峰出现偏移。从图 3 (d) 中可以看出, TPBC-3 中 C_{1s3/2} 和 C_{1s1/2} 结合能分别为 284.7 eV 和 286.4 eV。284.7 eV 主要是 sp² C—C 键, 而 286.4 eV 的峰值是醚(C—OR), 这 2 个峰属于 BCS。

XPS 分析结果进一步证明 TPBC-3 复合材料中 TiO₂/Pt、BCS 共存。

2.4 FT-IR 分析

不同光催化剂的红外光谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 3 419.80 cm⁻¹ 处宽峰值为—OH 拉伸和弯曲振动形成^[22]。1 105.74 cm⁻¹ 为碳微球中 C=C 的特征峰, 518.21 cm⁻¹ 特征峰属于 Ti—O 键, 说明复合材料中 TiO₂ 为锐钛矿。而由于 BCS 的加入, 与 TiO₂/Pt 相比, TPBC 复合材料中 Ti—O 键发生红移现象。证明 BCS 的加入加快了电子传递速率, 降低光生载流子复合率。



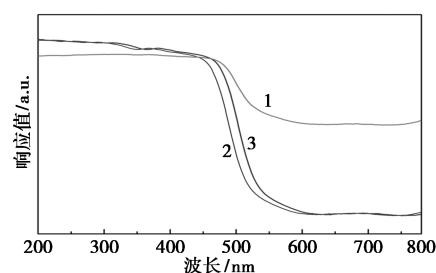
1—TPBC-1; 2—TPBC-3; 3—TPBC-5; 4—TPBC-7; 5—TiO₂/Pt

图 4 光催化剂红外光谱图

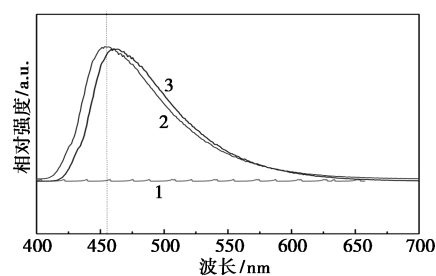
2.5 复合材料光电特性分析

复合材料 TPBC-3 的光电特性采用 UV-Vis DRS、光致发光光谱(PL) 技术进行分析, 结果如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出, 单纯的 TiO₂/Pt 对紫外光(UV) ($\lambda < 400$ nm) 有明显的吸收强度。与 TiO₂/Pt 相比, TPBC-3 对 UV 和 VSL 都有明显的吸收。

从图 5(b) 中可以看出, 随着 PL 发射光谱荧光强度增大, 光生电子和空穴的分离率降低。TiO₂/Pt 和 TPBC-3 复合材料在 460 nm 左右均出现特征峰。TPBC-3 复合材料的 PL 发射峰较弱, 表明 BCS 独特的碳球结构, 促使光生电子转移速率加大, 光生电子和空穴复合率下降。^[23]。



(a) UV-Vis DRS 谱图



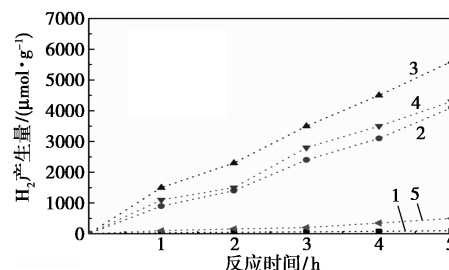
(b) PL 谱图

1—BCS; 2—TiO₂/Pt; 3—TPBC-3

图 5 TPBC-3、TiO₂ 复合材料 UV-Vis DRS 谱图和 PL 谱图

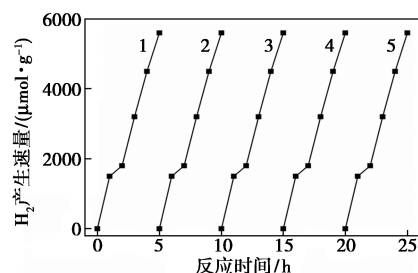
2.6 制氢性能分析

在可见光照射下, TPBC 复合材料光催化产氢性能如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看出, 当 BCS 质量分数为 30% 时, TPBC-3 光催化制氢量大幅增大。随着 BCS 质量分数超过 30%, 产氢量出现降低现象。不同复合材料产氢速率如表 2 所示。从表 2 中可以看出, TPBC-3 复合材料与 TiO₂/Pt 相比, 产氢



1—TiO₂/Pt; 2—TPBC-1; 3—TPBC-3; 4—TPBC-5; 5—TPBC-7

(a) 不同复合材料产氢量



1—0-5 h; 2—5-10 h; 3—10-15 h; 4—15-20 h; 5—20-25 h

(b) TPBC-3 产氢量重复试验

图 6 不同 TPBC 光催化剂产氢情况

速率出现提升。TPBC-3 产氢速率为 1 120 $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$, 与单纯的 TiO_2/Pt 相比提高 56 倍。

表 2 不同复合材料产氢速率

样品	产氢速率/ [$\mu\text{mol}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$]	样品	产氢速率/ [$\mu\text{mol}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$]
TiO_2/Pt	20	TPBC-5	820
TPBC-1	700	TPBC-7	100
TPBC-3	1120		

同时,为了研究 TPCN 的稳定性,对其最佳制氢材料 TPBC-3 进行光催化产氢循环试验,如图 6(b) 所示。从图 6(b) 中可以看出,TPCN-3 的光催化活性在 25 h 内的 5 次循环试验过程中无变化。TPCN-3 在可见光条件下具备光稳定性。

2.7 影响光催化制氢机理分析

复合材料光催化活性提高的主要原因是 BCS 的负载使得复合材料比表面积增大,对光源的吸收强度增强,光辐照的波动性对复合材料电子跃迁及电子转移影响较小^[24-25]。TPBC-3 复合材料光催化反应机理如图 7 所示。复合材料光催化分解水制氢的主要反应如下:

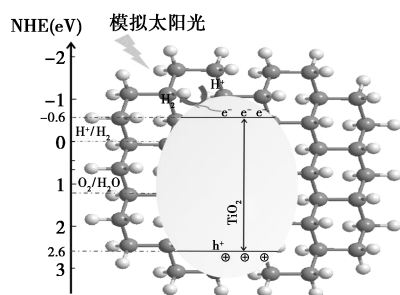
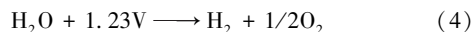
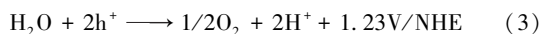
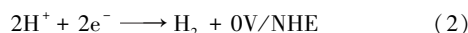
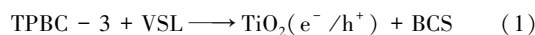


图 7 TPBC-3 复合材料光催化反应机理示意图

总体来说,TPBC-3 复合材料光催化性能的增强,在很大程度上依赖于 TiO_2/Pt 、BCS 之间协同作用及异质结的形成促进了光生载流子的分离,抑制了单纯样品的电子-空穴对复合率高的固有缺陷,极大地扩大了对可见光的吸收,导致光催化性能的增强。

3 结论

(1) 光催化分解水制氢量随着 BCS 质量分数的增大,出现先增大后减小的变化趋势,BCS 质量分数

为 30% 时,制氢量与 TiO_2/Pt 相比提高了 56 倍。

(2) 部分石墨化的碳微球具有一定的导电性,修饰在 TiO_2 上作为电子传递隧道,加快了光生电子转移,降低了光生电子-空穴的复合效率。

(3) TPBC-3 经过 5 次循环试验后,制氢性能未改变,具有良好的光稳定性。

参考文献

- [1] Jinjing Z, Yuxuan W, Jianzhao L. Effects of maize straw and its biochar application on organic and humic carbon in water-stable aggregates of a Mollisol in Northeast China: A five-year field experiment [J]. *Soil & Tillage Research*, 2019, 190(56): 1-9.
- [2] 丛宏斌, 沈玉, 孟海, 等. 农业固体废物分类及其污染风险识别和处理路径 [J]. *农业工程学报*, 2020, 32(14): 28-36.
- [3] 李胜男, 纪雄辉, 邓凯等. 区域秸秆资源分布及全量化利用潜力分析 [J]. *农业工程学报*, 2020, 36(12): 221-228.
- [4] Zheng F, Yurong G, Nanthi B, et al. Conversion of biological solid waste to graphene-containing biochar for water remediation: A critical review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390(111): 124611.
- [5] Danping W, Fangfang L, Quan C, et al. Mediation of rhodamine B photodegradation by biochar [J]. *Chemosphere*, 2020, 256(15): 127082.
- [6] Nan Z, Kunyuan L, Bofang Y, et al. Chlorotetracycline hydrochloride removal by different biochar/Fe composites: A comparative study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403(111): 123889.
- [7] Xiang L, Yan J, Minghua Z. High-efficiency degradation of organic pollutants with Fe, N co-doped biochar catalysts via persulfate activation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397(11): 122764.
- [8] Ling Z, Lihong T, Nan Z, et al. Coupling interaction between porous biochar and nano zero valent iron/nano α -hydroxyl iron oxide improves the remediation efficiency of cadmium in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2019, 219(19): 493-503.
- [9] Nidheesh P V, Ashitha G, Ranjith N. Potential role of biochar in advanced oxidation processes: A sustainable approach [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405(4): 126582.
- [10] Sylwia M. Decomposition of nonionic surfactant in a labyrinth flow photoreactor with immobilized TiO_2 bed [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 8(59): 155-160.
- [11] Masahide Y. Sacrificial hydrogen production over TiO_2 -based photocatalysts: Polyols, carboxylic acids, and saccharides [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 9(81): 1627-1635.
- [12] Deng Y, Hui S, Yu X, et al. Simultaneous heavy metals removal via in situ construction of multivariate metal-organic gels in actual wastewater and the reutilization for Sb(V) capture [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400(15): 125359.
- [13] Maryam H, Mohammad H. Application of three dimensional porous aerogels as adsorbent for removal of heavy metal ions from water/wastewater: A review study [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 204(10): 102247.
- [14] Xin P, Nathan S, Nimal G, et al. Removal of phthalates from aqueous solution by semiconductor photocatalysis: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 15(402): 123461.

(下转第 183 页)

- oxide and methanol oxidation [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(12): 11423–11434.
- [7] Olabode T A, Amideddin N, Sarah C, *et al.* Platinum supported on early transition metal carbides: Efficient electrocatalysts for methanol electro-oxidation reaction in alkaline electrolyte [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 406: 126670.
- [8] Chen W, Xue J, Bao Y, *et al.* Surface engineering of nano-ceria facet dependent coupling effect on Pt nanocrystals for electro-catalysis of methanol oxidation reaction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122752.
- [9] Gu D M, Chu Y Y, Wang Z B, *et al.* Methanol oxidation on Pt/CeO₂-C electrocatalyst prepared by microwave-assisted ethylene glycol process [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2011, 102(1–2): 9–18.
- [10] Li G Q, Wen P K, Gao C Q, *et al.* Effects of CeO₂ pre-calcined at different temperatures on the performance of Pt/CeO₂-C electrocatalyst for methanol oxidation reaction [J]. *International Journal of Minerals*, 2021, 28(7): 1224–1232.
- [11] Xu Z, Rao L, Song H, *et al.* Enhanced ethanol electro-oxidation on CeO₂-modified Pt/Ni catalysts in alkaline solution [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(2): 305–312.
- [12] Ivanova A S. Physicochemical and catalytic properties of systems based on CeO₂ [J]. *Kinetics & Catalysis*, 2009, 50(6): 797–815.
- [13] Lou X, Chen J, Wang M, *et al.* Carbon nanotubes supported cerium dioxide and platinum nano-hybrids: Layer-by-layer synthesis and enhanced electrocatalytic activity for methanol oxidation [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 287: 203–210.
- [14] Antolini E. Photo-assisted methanol oxidation on Pt-TiO₂ catalysts for direct methanol fuel cells: A short review [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 491–503.
- [15] Zhang J, Chen J, Zhou F, *et al.* Pt nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon-TiO₂ composite as a high-performance electrocatalyst for methanol oxidation [J]. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, 2020, 18(1): 1–16.
- [16] Meihua H, Zhang J, Wu C, *et al.* Pt nanoparticles densely coated on SnO₂-covered multiwalled carbon nanotubes with excellent electrocatalytic activity and stability for methanol oxidation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(32): 26921–26927.
- [17] Du X, Yang T, Jun L, *et al.* Microwave-assisted synthesis of SnO₂@polypyrrole nanotubes and their pyrolyzed composite as anode for lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(24): 15598–15606.
- [18] Dao D V, Le T D, Adilbish G, *et al.* Pt-loaded Au@CeO₂ core-shell nanocatalysts for improving methanol oxidation reaction activity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(47): 26996–27006.
- [19] Wang P, Cui H, Wang C. Ultrathin PtMo-CeO_x hybrid nanowire assemblies as high-performance multifunctional catalysts for methanol oxidation, oxygen reduction and hydrogen oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132435.
- [20] Kwon Y, Kim Y, Hong J W, *et al.* One-pot production of ceria nanosheet-supported PtNi alloy nanodendrites with high catalytic performance toward methanol oxidation and oxygen reduction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 25842–25849.
- [21] Hsing I M, Wang X, Leng Y. Electrochemical impedance studies of methanol electro-oxidation on Pt/C thin film electrode [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, 149(5): A615–A621.
- [22] Merati Z, Parsa J B, Babaei-Sati R. Electrochemically synthesized polypyrrole/MWCNTs-Al₂O₃ ternary nanocomposites supported Pt nanoparticles toward methanol oxidation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(45): 20993–21005. ■
-
- (上接第 176 页)
- [15] Ahmad K, Ghatak H R, Ahuja S M, A review on photocatalytic remediation of environmental pollutants and H₂ production through water splitting: A sustainable approach [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 19(15): 100893.
- [16] Parul, Kamalpreet K, Rahul B, *et al.* Photodegradation of organic pollutants using heterojunctions: A review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(21): 103666.
- [17] Wei M, Lixun Z, Yang L. Facile assembled N, S-codoped corn straw biochar loaded Bi₂WO₆ with the enhanced electron-rich feature for the efficient photocatalytic removal of ciprofloxacin and Cr(VI) [J]. *Chemosphere*, 2021, 263(21): 127988.
- [18] Li Shan, Wang Zhaowei, Zhao Xiating, *et al.* Insight into enhanced carbamazepine photodegradation over biochar-based magnetic photocatalyst Fe₃O₄/BiOBr/BC under visible LED light irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360(18): 600–611.
- [19] Wang Z, Cai X, Xie X, *et al.* Visible-LED-light-driven photocatalytic degradation of ofloxacin and ciprofloxacin by magnetic biochar modified flower-like Bi₂WO₆: The synergistic effects, mechanism insights and degradation pathways [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 764(10): 142879.
- [20] Nailing G, Ziyang L, Xiaoxu Z, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of a double conductive C/Fe₃O₄/Bi₂O₃ composite photocatalyst based on biomass [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304(4): 351–361.
- [21] Mohd A M, Bao L. Mitigation of pollutants by chitosan/metallic oxide photocatalyst: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 261(2): 121190.
- [22] Chenyuan D, Fengbin S, Huan J, *et al.* Pre-accumulation and in-situ destruction of diclofenac by a photoregenerable activated carbon fiber supported titanate nanotubes composite material: Intermediates, DFT calculation, and ecotoxicity [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400(2): 123225.
- [23] Tam D M, Jianzhi S, Anjan Deb, *et al.* Biochar based catalysts for the abatement of emerging pollutants: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394(2): 124856.
- [24] Honghong L, Qianru Z, Boxiong S. Application of biochar and its composites in catalysis [J]. *Chemosphere*, 2020, 240(1): 124842.
- [25] Zhe S, Xiaoliang W, Keqi Q. Bimetallic metal-organic frameworks anchored corn cob-derived porous carbon photocatalysts for synergistic degradation of organic pollutants [J]. *Chemosphere*, 2020, 259(1): 127389.
- [26] 刘翀, 刘丽来, 聂佳慧. 高活性碳球修饰 g-C₃N₄ 的制备及光催化性能 [J]. *高等学校化学学报*. 2018, 39(7): 1411–1517. ■