

F-SnO₂ 光催化剂的快速制备、表征及光催化性能研究

韩警贤¹, 赵霞¹, 李道军¹, 赵世凯², 梁宝岩^{2*}

(1. 郑州职业技术学院智能制造学院, 河南 郑州 450010;

2. 中原工学院材料电子与储能学院, 河南 郑州 450007)

摘要:采用固相反应策略,以氟化亚锡和固体过氧化物为前驱体,成功制备了氟掺杂二氧化锡纳米光催化剂。结构表征显示,所制备的样品具有纳米晶特征,XRD 谱图呈现宽化衍射峰,表明催化剂具有极小的晶粒尺寸。扫描电镜观察证实样品由纳米级颗粒组成,尺寸分布均匀。XPS 分析确证了氟元素的成功掺杂。紫外-可见光吸收光谱测试表明,氟掺杂显著增强了催化剂在可见光区域的吸收能力,并有效降低了其禁带宽度。荧光光谱分析揭示了氟掺杂导致氧空位浓度增加,从而改善了光生载流子的分离效率。掺氟二氧化锡催化剂具有更高的光电流密度和更小的电化学阻抗谱。光催化实验数据显示,最优样品分别在可见光照射 100 min、紫外光照射 8 min 或太阳光辐照 6 min 后,可实现对甲基橙染料的完全降解。基于实验结果,本研究进一步探讨了氟掺杂二氧化锡的光催化作用机理。

关键词:二氧化锡;固相反应;氟;光催化性能;降解

中图分类号:O643.42

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)01-0186-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.01.031

Rapid preparation, characterization and photocatalytic property of F-SnO₂ nano photocatalyst

HAN Jing-xian¹, ZHAO Xia¹, LI Dao-jun¹, ZHAO Shi-kai², LIANG Bao-yan^{2*}

(1. College of Intelligent Manufacturing, Zhengzhou Technical College, Zhengzhou 450010, China;

2. School of Materials Electronics and Energy Storage, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: Fluorine doped SnO₂ nano photocatalysts were successfully prepared by using solid-state reaction strategy, using stannous fluoride and solid peroxides as precursors. The structure characterization showed that the as prepared samples had nanocrystalline characteristics, and the XRD spectra showed broadened diffraction peaks, indicating that the material had very small grain size. Scanning electron microscope observation confirmed that the product was composed of nano particles with uniform size distribution. XPS analysis confirmed the successful doping of fluorine. The UV-Vis absorption spectra showed that fluorine doping significantly enhanced the absorption ability of the material in the visible region, and effectively reduced the band gap. Fluorescence spectrum analysis revealed that fluorine doping led to the increase of oxygen vacancy concentration, which improved the separation efficiency of photogenerated carriers. Fluorine doped SnO₂ has higher photocurrent density and smaller electrochemical impedance spectrum. The photocatalytic experiment data showed that the optimal sample could completely degrade methyl orange dye after 100 minutes of visible light irradiation, 8 minutes of ultraviolet light irradiation or 6 minutes of sunlight irradiation, respectively. Based on the experimental results, this study further discussed the photocatalytic mechanism of fluorine doped SnO₂.

Key words: SnO₂; solid state reaction; fluorine; photocatalytic performance; degradation

随着工业化和城市化的快速发展,有机污染物排放日益增多,对水体、大气及土壤环境造成了严重污染,威胁着人类健康和生态平衡。光催化技术^[1-2]作为一种绿色、高效的污染治理手段,受到了国内外学者的广泛关注。该技术利用半导体光催化剂^[3]在光照条件下产生的光生电子和空穴,通过一

系列氧化还原反应,将有机污染物分解为无害或低毒的小分子物质,如二氧化碳、水和无机盐等。光催化降解有机污染物具有反应条件温和、无二次污染、能源利用效率高等优点,是环境净化领域的研究热点之一。

二氧化锡(SnO₂)是一种具有宽带隙的 n 型半

收稿日期:2025-04-03;修回日期:2025-10-30

基金项目:河南省高等学校重点科研项目(25A460027,25B460026)

作者简介:韩警贤(1988-),女,硕士,讲师,研究方向为光催化及超硬材料,milial2017@126.com;梁宝岩(1979-),男,博士,教授,研究方向为光催化及超硬材料,通讯联系人,baoyanl@126.com。

导体材料,因其良好的化学稳定性、较高的光催化活性和环境友好性,在光催化领域具有广泛的应用前景^[4-6]。然而,纯 SnO₂ 的光催化性能受到其带隙宽度和光生电子-空穴对复合率高的限制。为了提高 SnO₂ 的光催化效率,研究者们采用了多种改性方法,如形貌调控^[7]、表面修饰^[8]、贵金属沉积^[9]和元素掺杂^[10]等。其中,元素掺杂是一种有效改性手段,通过引入杂质元素改变 SnO₂ 的晶体结构和电子结构,从而调整其光吸收性能和光生载流子的分离效率。

近年来,元素掺杂 SnO₂ 光催化材料的研究取得了显著进展。研究者们尝试了多种元素掺杂,如金属元素(Fe、Co、Ni等)^[11-12]、非金属元素(如C、N、S等)^[13]。这些掺杂元素通过替代 SnO₂ 晶格中的 Sn 或 O 原子,或者晶格间隙等,改变了 SnO₂ 的能带结构,拓宽了其光吸收范围,提高了光生电子-空穴对的分离效率,从而增强了其光催化性能。然而,不同掺杂元素对 SnO₂ 光催化性能的影响机制各不相同,且掺杂量的控制也是影响光催化性能的关键因素。

氟(F)作为一种非金属元素,具有较强的电负性和较小的原子半径,是掺杂改性 SnO₂ 的理想选择之一^[14-15]。氟掺杂可以引入额外的电子态,改变 SnO₂ 的能带结构,使其光吸收边发生红移,从而拓宽光吸收范围。同时,氟掺杂还可以抑制光生电子-空穴对的复合,提高光催化效率。近年来,关于氟掺杂 SnO₂ 光催化材料的研究逐渐增多,研究者们通过不同的制备方法和掺杂量调控,获得了具有优异光催化性能的氟掺杂 SnO₂ 材料。

本研究采用固相反应法快速制备掺杂氟的 SnO₂ 光催化剂,对其进行表征和分析,研究原料配比对 SnO₂ 晶体结构、形貌、光吸收性能和光催化性能的影响。同时,以甲基橙为模型污染物,评价所制备氟掺杂 SnO₂ 材料的光催化降解性能,并探讨其光催化机理。本研究工作可为氟掺杂 SnO₂ 光催化材料的制备和应用提供有益的探索和参考。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

氟化亚锡、纳米二氧化锡(平均粒径为 20 nm)、固体过氧化物前驱体(由 60%过氧化氢与 EDTA 酰胺稳定剂复合而成)、甲基橙、草酸铵、对苯醌、叔丁醇。

1.2 仪器

D/MAX-2500PC X 射线衍射仪,日本理学公司

生产; Nicolet iS20 傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司生产; ZEISS SUPRA 55 场发射扫描电子显微镜,德国蔡司生产; JEM2100F 透射电子显微镜; 250XI X 射线光电子能谱仪; ASAP2460 型氮吸附仪; UV3600 紫外-可见分光光度计,日本岛津生产; FLS980 荧光光谱仪,英国爱丁堡生产。

2 实验方法

2.1 催化剂制备

精确称取 1.03 g 氟化亚锡与不同质量(0.23、0.45、0.68、0.91、1.14 g 和 1.36 g)的固体过氧化物粉末,置于离心管中。用长勺子机械搅拌 1 min 后,混合物迅速发生放热反应(约 30 s)。反应产物经去离子水和无水乙醇交替洗涤 3 次,80℃真空干燥 12 h 后获得系列样品(分别标记为 F1~F6)。

2.2 催化剂的结构表征

采用 X 射线衍射仪(D/MAX-2500PC)分析催化剂的晶体结构;使用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS20)检测催化剂的表面官能团;分别使用场发射扫描电子显微镜(ZEISS SUPRA 55)和透射电子显微镜(JEM2100F)观察样品的微观形貌;通过 X 射线光电子能谱仪(250XI)表征样品的表面化学状态;采用 ASAP2460 型氮吸附仪测定样品比表面积;使用紫外-可见分光光度计(UV3600)和荧光光谱仪(FLS980,激发波长 325 nm)测样品品光学性能。

2.3 光催化降解甲基橙性能测试

采用甲基橙降解实验评估催化剂的光催化性能。将 20 mg 催化剂分散于 20 mL 浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液中,暗态磁力搅拌 60 min 达到吸附平衡后,分别在不同光源下进行降解实验。光源系统包括:350 W 氙灯(配备紫外截止滤光片)模拟可见光,254 nm 紫外灯(8 W)提供紫外辐射,以及 300 W 老化氙灯(照射距离 25 cm)模拟太阳光。定时取样后离心分离,使用 TU-1810 型紫外-可见分光光度计在 463 nm 处测定溶液吸光度变化。甲基橙降解效率按 $\eta = (1 - C_t/C_0) \times 100\%$ 计算,其中 C_0 和 C_t 分别代表初始时刻和 t 时刻的甲基橙浓度,mg/L。

2.4 催化剂重复利用情况测试

在 20 mL 浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液中加入 0.02 g F4 样品,按照 2.3 节所述方法进行实验。每次降解完成后,通过离心分离回收催化剂,经洗涤和干燥后用于下一轮光催化降解实验,以评估其循环稳定性。

2.5 活性物种淬灭实验

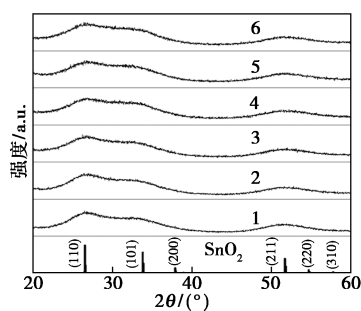
为了探究光催化降解污染物过程中的机理,需要揭示羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)以及空穴(h^+)对降解污染物的各自贡献。在 F4 的光催化降解 MO 的性能对比实验。加入的 3 种捕获剂分别是空穴捕获剂(草酸铵, AO), 超氧基捕获剂(对苯醌, BQ)以及羟基自由基捕获剂(叔丁醇, TBA)。在实验中,它们的添加量分别为 1 mmol/L、1 mmol/L 和 1 mL。

3 结果与分析

3.1 催化剂表征

3.1.1 XRD 分析

图 1 展示了不同样品的 X 射线衍射图谱。从图 1 可以看出,所有样品的衍射峰特征基本一致。通过与标准卡片(JCPDS No.77-449)对比,确认所得产物均为四方相 SnO_2 。值得注意的是,衍射峰呈现宽化且强度较弱的特点,特别是对于标准卡片中相对强度较低的(200)、(220)和(310)晶面衍射峰,在实验样品中几乎不可见。这些特征表明所制备的 SnO_2 样品具有较小的晶粒尺寸和较差的结晶度。



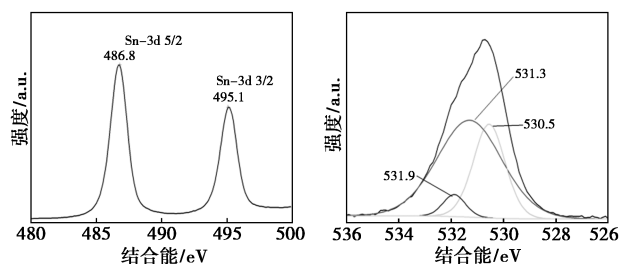
1—F1; 2—F2; 3—F3; 4—F4; 5—F5; 6—F6

图 1 催化剂样品的 XRD 图

3.1.2 XPS 分析

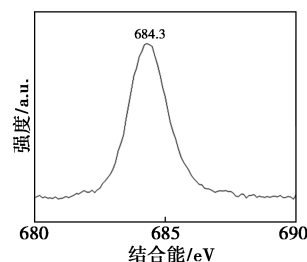
通过 X 射线光电子能谱(XPS)技术测定 F4 的组成和元素状态,结果如图 2。图 2(a)显示了 F4 样品中 Sn 的 XPS 光谱。其结合能 486.8 eV 和 495.1 eV,表明锡主要以 $4+$ 存在^[16],对应典型的 SnO_2 相。这有力地证实了合成样品的氧化锡相为二氧化锡,与 XRD 结果相一致。从图 2(b)可知, O 1s 峰可分成 3 个峰,530.5 eV 处的峰属于与锡结合的晶格氧^[17];在 531.3 eV 处的峰可能归属样品表面羟基($-\text{OH}$)^[18],即 SnO_2 表面易吸附水分子并形成羟基($\text{Sn}-\text{OH}$),其结合能通常比晶格氧高约

0.5~1.0 eV。此外,有可能是氧空位缺陷,即氧空位周围的局域电子密度变化可能导致氧物种结合能升高。也有可能是吸附氧物种(如 O^- 或 O_2^-);而 531.9 eV 的结合能则是样品表面吸附的水分子或氢键合的水^[19],其 O 1s 结合能通常位于 532~533 eV 范围内。图 2(c)显示了 F4 样品的 F 1s XPS 光谱,可看到 F 1s 典型的 684.3 eV 峰。根据 XPS 半定量测量,样品中 F 的含量为 12.55%。很明显,一定量的 F 原子掺杂进二氧化锡的晶格中。



(a) Sn 3d

(b) O 1s



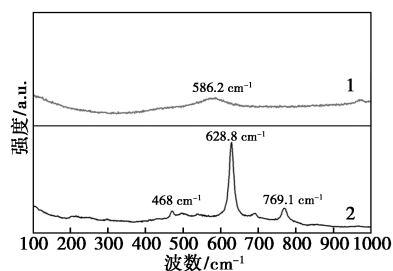
(c) F 1s

图 2 F4 样品的元素 XPS 高分辨图谱

XPS 结果表明二氧化锡掺杂了适量的氟。这有可能促使二氧化锡材料的带隙会减小,从而使得其能够吸收更宽光谱范围的光。同时它们可以作为光生电子的捕获中心,有效抑制电子与空穴的复合,这些都会促进材料的光催化性能。

3.1.3 拉曼分析

图 3 示出了 SnO_2 试剂和 F4 样品的拉曼光谱。高纯 SnO_2 样品呈现 3 个特征峰(469、628.8、769.1 cm^{-1}),分别对应四方相 SnO_2 的 E_{1g} 、 A_{1g} 和 B_{2g} 振动模式^[20]。而掺氟样品仅在 586.2 cm^{-1} 处观察到 1 个显著峰,这种差异主要源于氟掺杂引起的结构变化^[21]。 F^- 取代 O^{2-} 导致晶格畸变,破坏了晶体对称性,使得部分拉曼活性模式被抑制。此外,氟掺杂引入的晶格缺陷增强了声子散射,导致峰位合并与宽化。最后, $\text{Sn}-\text{O}$ 键的电子云重新分布也降低了某些振动模式的拉曼活性。这一现象与 XRD 和 XPS 表征结果一致,证实氟掺杂显著改变了 SnO_2 的局部结构环境。

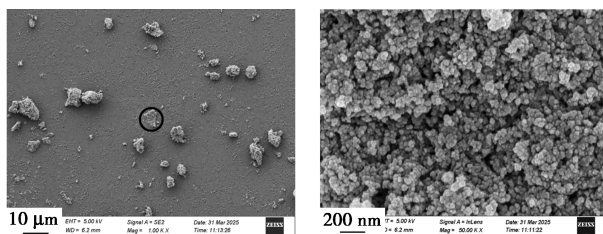


1—F4;2—二氧化锡试剂

图3 纳米二氧化锡试剂与 F4 样品的拉曼光谱

3.1.4 SEM 分析

图4为F4样品的SEM图。从图4(a)可见,样品由1 μm到10 μm不等的颗粒构成。将该图中圆圈处的颗粒放大到图4(b)中,可观察到这些颗粒实际上是由非常细小的颗粒严重团聚而成。这些团聚体是由大量25 nm左右的颗粒聚集而成,它们尺寸分布均匀而且非常细小。这是由于本反应比较剧烈,同时时间极短,导致反应物快速消耗,瞬间形成大量晶核,但体系迅速耗尽反应物或能量,导致晶核无法继续生长。由于反应在室温状态下短时间内完成,晶粒未经历 Ostwald 熟化(小晶粒溶解、大晶粒生长),最终尺寸分布均匀且细小。这直接导致XRD图谱(图1)呈现典型纳米材料的宽峰特征。



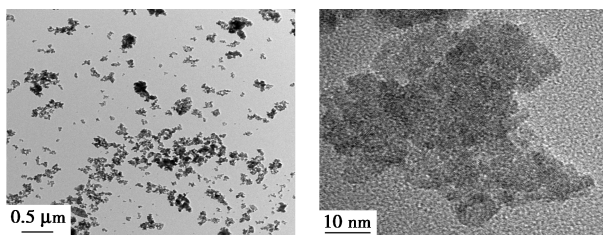
(a)

(b)

图4 F4样品的SEM图

3.1.5 TEM 分析

图5为F4样品的TEM和HRTEM图。从图5(a)可见,经酒精超声分散后,粉体容易分散成比较细小的亚微米级别的颗粒。从图5(b)可观察到,晶粒非常细小,因此团聚程度较严重。借助晶格,可确认合成的二氧化锡晶粒大小约为5~10 nm。



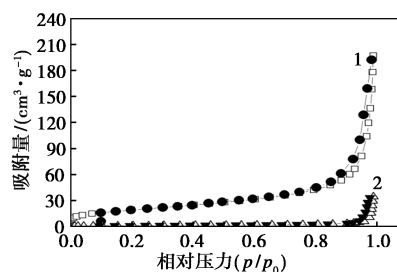
(a)TEM图

(b)HRTEM图

图5 F4样品的TEM图

3.1.6 BET 分析

纳米二氧化锡试剂与F4样品的氮气等温吸脱附测试结果如图6所示。纳米二氧化锡试剂的粒径为20 nm,虽略低于F4样品,但其比表面积仅为4.56 m²/g。而F4样品的纳米H₂磁滞回线在0.6~1.0(P/P₀)范围内,表明其存在介孔纳米结构。F4样品的比表面积达到69.85 m²/g,约为纳米二氧化锡试剂的15倍。此外,纳米二氧化锡和F4样品的总孔隙体积分别为0.05 cm³/g和0.30 cm³/g,其平均孔径分别约为46.77 nm和17.38 nm。显然掺杂氟二氧化锡具有较大的比表面积,能够提供更多活性位点及更大表面积,从而显著改善光催化降解能力。



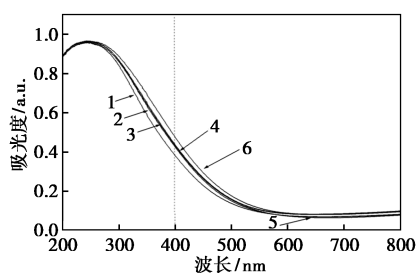
1—F4;2—二氧化锡试剂

图6 纳米二氧化锡试剂与 F4 样品的氮气等温吸脱附图

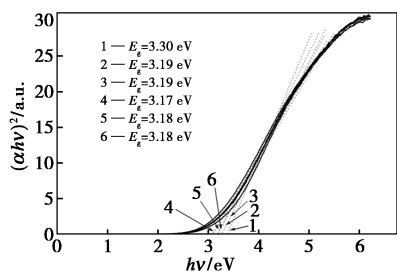
3.1.7 UV-Vis 分析

为了更好地了解各样品的光学特性,测量了它们的紫外-可见光吸收光谱,如图7(a)。由图7(a)可知,样品在紫外光区具有较强的吸光能力,在可见光区域具有适宜的吸光能力。随着原料中固体过氧化物含量增加,相应的产物对可见光区域的吸光能力逐渐增强。各样品的光谱差别并不是很明显。相比于典型二氧化锡试剂粉末的白色特征,合成样品在可见光范围内展现出适宜的吸收能力,与其掺杂所致的黄色外观相一致。

图7(b)显示了合成样品的 $(ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的对应图。基于此图可计算出合成样品的禁带宽度值(E_g)。二氧化锡是一种宽带隙的n型半导体材料,其禁带宽度通常在3.5~3.8 eV之间。如图7(b)所示,随着原料中固体过氧化物含量提高,相应的合成样品的禁带宽度值逐渐下降。F4样品的禁带宽度值最小,为3.17 eV。继续提高固体过氧化物含量,样品的禁带宽度值略微提高。以上结果表明,氟掺杂会明显改善样品对可见光的吸收能力,同时明显地缩小其带隙,这有助于光照下对染料降解效率的改善。



(a) 合成样品的紫外-可见光谱



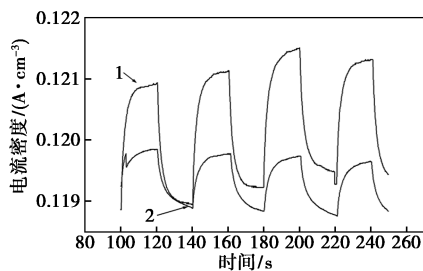
(b) $(\alpha hv)^2$ 与 hv

1—F1; 2—F2; 3—F3; 4—F4; 5—F5; 6—F6

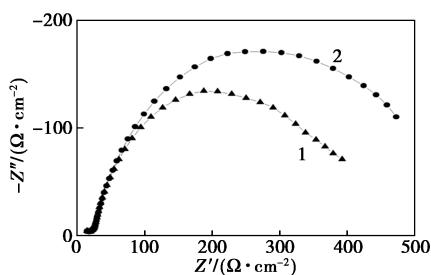
图 7 样品的紫外-可见光谱及 $(\alpha hv)^2$ 与 hv 对应图

3.1.8 EIS 及光电流分析

图 8 显示了纳米 SnO_2 试剂和 F4 样品的瞬态光电流测试和电化学阻抗测试结果,以评估样品内光生载流子的迁移能力。F4 样品的光电流密度明显高于 SnO_2 试剂,这表明其光生载流子的分离效率更高,且电子传输速率更快。此外, F4 样品的电化学阻抗显著低于 SnO_2 试剂。通常,电化学阻抗谱中的



(a) 瞬态光电流曲线



(b) 电化学阻抗图

1—F4; 2—二氧化锡试剂

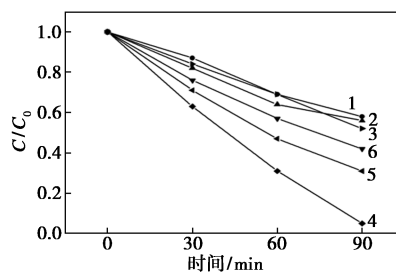
图 8 SnO_2 试剂和 F4 样品的瞬态光电流曲线和电化学阻抗图

电弧半径与电荷转移阻抗成反比。因此,电弧半径越小,电荷转移阻抗越低。这表明 F4 样品的电荷转移阻抗降低,表面电子转移能力增强。

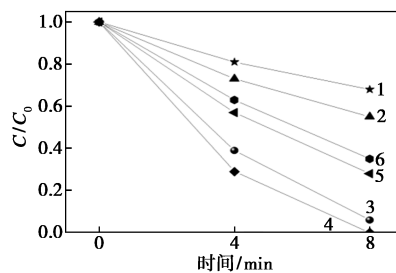
F4 样品展现出增强的光电流响应和降低的电荷转移阻抗,证实了氟掺杂可有效优化 SnO_2 的光电化学性能,进而提升其在光催化反应中的活性。

3.2 光催化性能测试

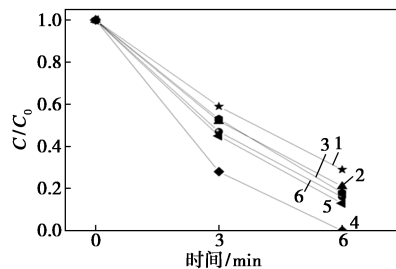
图 9 显示了分别在可见光、紫外光和太阳光照射下,样品对甲基橙的光催化降解效果。由图 9 可见,随着原料中固体过氧化物含量上升,产物的光催化性能逐渐改善, F4 样品的性能最好。继续提高固体过氧化物含量,样品的光催化性能会有所下降。F4 样品在这 3 种光源照射下,可分别在 100、8 min 和 6 min 时完全降解甲基橙。显然本研究制备的掺氟二氧化锡光催化剂对甲基橙具有出色的降解效能。



(a) 可见光



(b) 紫外光



(c) 太阳光

1—F1; 2—F2; 3—F3; 4—F4; 5—F5; 6—F6

图 9 不同光源照射下各样品对甲基橙的光催化降解效果

3.3 光催化循环测试

通过甲基橙降解实验评估 F4 样品的光催化循

环稳定性。如图 10 所示,经过多次连续循环测试后,F4 催化剂的降解效率仍保持在较高水平,表明其具有良好的可重复使用性。值得注意的是,多次循环后降解效率略有降低,这主要归因于催化剂在回收过程中的微量损失。

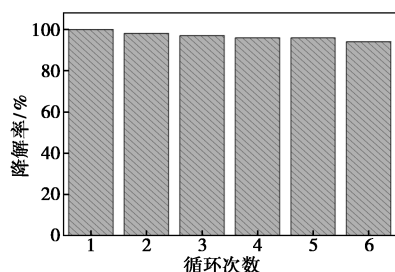
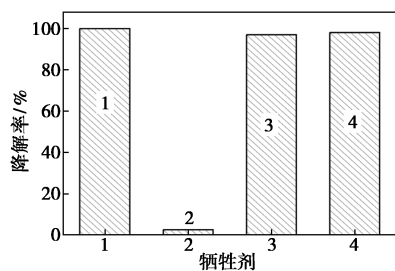


图 10 F4 循环次数及其对甲基橙的降解率

3.4 光催化活性物种分析

图 11 描述了在添加不同牺牲剂的情况下,F4 对 MO 的光催化降解性能。当添加 BQ 时,MO 降解率仅 2.5%。而 AO 和 TBA 对 MO 的降解率分别为 97% 和 98%。这些结果表明,超氧化物自由基($\cdot\text{O}_2^-$)在光催化过程中起着主导作用。



1—无牺牲剂;2—BQ;3—AO;4—TBA

图 11 不同牺牲剂下 F4 对 MO 的光催化降解性能

3.5 光催化机理

如图 12 所示,基于上述研究结果,针对合成的掺氟二氧化锡样品,提出了光催化活性增强机制。

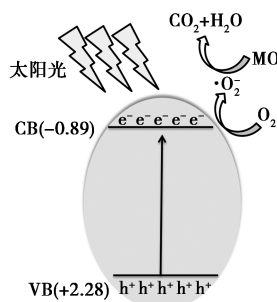


图 12 掺氟二氧化锡对甲基橙的光催化降解机制

基于图 8(b) 的带隙能(E_g)测试结果,并结合式(1)、(2)可计算出相应物质的价带位置(E_{VB})和

导带位置(E_{CB})。

$$E_{VB} = \chi - E_e + 0.5E_g \quad (1)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (2)$$

其中, χ 为半导体本身的绝对电负性, SnO_2 的绝对电负性值为 5.19 eV; E_e 为质子能级上的电子自由能,其值约为 4.5 eV。根据上式计算出 F4 的 E_{VB} 和 E_{CB} 值为 2.28 eV 和 -0.89 eV。

氟掺杂并进入 SnO_2 晶格,改变了晶格结构。在氟掺杂作用下,显著地缩减了带隙,提高了其在可见光区域的吸光能力。普通 SnO_2 的带隙较宽(3.5~3.8 eV),主要吸收紫外光,对可见光的吸收能力较弱,限制了其光催化效率。而氟掺杂后,F-SnO₂ 的带隙变窄,光吸收范围扩展到可见光区域,能够利用更多的太阳光能量,从而提高光催化降解甲基橙的效率。普通 SnO_2 的电子-空穴复合率较高,限制了光生载流子的有效分离和迁移,进而影响光催化性能。相比之下,氟掺杂引入了额外的能级,可作为电子或空穴的捕获中心,降低复合概率,提高分离效率。此外,氟掺杂还可能改变 SnO_2 的晶体结构和表面性质,形成缺陷态作为传输通道,促进光生载流子迁移到催化剂表面参与反应。

由于 SnO_2 样品的导带电位(-0.89 eV)比 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 的氧化还原电位(-0.33 eV)更负,因此,其有能力将氧还原为超氧自由基。在太阳光照射下,电子可以直接从氟掺杂的 SnO_2 价带被激发到导带,并传递到氟掺杂 SnO_2 表面吸附的氧分子,生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 。 $\cdot\text{O}_2^-$ 会降解甲基橙,并分解成二氧化碳与水。最后,具有较大比表面积的氟掺杂 SnO_2 可以促进甲基橙染料分子的吸附,并改善染料与 SnO_2 之间的电荷传递,从而也有利于光催化性能的提升。

本研究借助固体过氧化物的强氧化性,促使氟化亚锡与固体过氧化物迅速反应,成功制备了高活性掺氟二氧化锡材料。在制备工艺上,本研究选用的原料种类精简,工艺流程简便且高效。该材料在光催化降解甲基橙方面表现出优异性能,展现出广阔的应用潜力。同时,本研究为其他掺杂型氧化物的快速合成提供了有价值的借鉴。

4 结论

本研究通过固相反应法快速合成了掺氟二氧化锡光催化剂,并优化原料配比,成功制备出具有高效光催化性能的催化剂。研究得出以下结论。

(1) 氟掺杂显著影响了二氧化锡的晶体结构、形貌、光吸收性能,有效拓宽了光吸收范围,提升了

光生载流子分离效率。

(2)以甲基橙为目标污染物,评估了氟掺杂 SnO₂ 的光催化降解能力,结果表明其光催化活性优良。在可见光照射下,性能最优的样品可以 100 min 完全降解甲基橙。在紫外光和太阳光下展现出快速降解能力,可分别在 8 min 和 6 min 内完全降解甲基橙。

(3)在催化降解过程中,超氧自由基是主要的氧化活性物种。

参考文献

- [1] Wang D, Mueses A M, Marquez A J C, *et al.* Engineering and modeling perspectives on photocatalytic reactors for water treatment[J]. *Water Research*, 2021, 202: 117421.
- [2] Lee Q Y, Li H. Photocatalytic degradation of plastic waste: A mini review[J]. *Micromachines*, 2021, 12(8): 907.
- [3] Bhattacharya A, Selvaraj A. Engineered TiO₂ photocatalyst-Mechanism, kinetics, and application in dye removal: A review[J]. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2020, 97(12): 2730-2735.
- [4] Shabna S, Dhas S S J, Biju C S. Potential progress in SnO₂ nanostructures for enhancing photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *Catalysis Communications*, 2023, 177: 106642.
- [5] Padmaja B, Dhanapandian S, Suthakaran S, *et al.* Hydrothermally developed SnO₂ nanoparticles and its photocatalytic degradation of alizarin red S, brilliant green and methyl orange dyes and electrochemical performances [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 149: 110363.
- [6] Aslam M, Qamar M T, Ali S, *et al.* Evaluation of SnO₂ for sunlight photocatalytic decontamination of water[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 217: 805-814.
- [7] Guan M, Zhao X, Duan L, *et al.* Controlled synthesis of SnO₂ nanostructures with different morphologies and the influence on photocatalysis properties[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(11): 114302.
- [8] Gao J, Liu Q, Zhan H, *et al.* Growth of novel tin oxide nanocrystals under different pH: Structure evolution, broad spectrum response and photocatalytic activity [J]. *Ceramics International*, 2025, 51(4): 4703-4711.
- [9] Tripathy S K, Jo J N, Wu X F, *et al.* Synthesis and photocatalytic property of metal@ SnO₂ core-shell structure nanocomposites [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, 11(1): 453-457.
- [10] Ahmed A, Siddique M N, Alam U, *et al.* Improved photocatalytic activity of Sr doped SnO₂ nanoparticles: A role of oxygen vacancy[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 463: 976-985.
- [11] Ribeiro S D M, Marques G N, Moreira A J, *et al.* Green-assisted synthesis of highly defective nanostructured Fe-doped SnO₂: Magnetic and photocatalytic properties evaluation[J]. *Acta Materialia*, 2024, 277: 120194.
- [12] Sery A A, Mohamed W A A, Hammad F F, *et al.* Synthesis of pure and doped SnO₂ and NiO nanoparticles and evaluation of their photocatalytic activity[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 275: 125190.
- [13] Liu S Y, Chen Y D, Zuo C G, *et al.* Solid-phase synthesis and photocatalytic property of sulfur and nickel doped tin oxide powder materials by isomeric surfactant as template[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, 30(2): 457-468.
- [14] Xiao L F, Liao R H, Yang S, *et al.* Facile fabrication of F-doped SnO₂ nanomaterials for improved photocatalytic activity [J]. *Coatings*, 2022, 12(6): 795.
- [15] Wang X, Xu M, Liu L, *et al.* Effects specific surface area and oxygen vacancy on the photocatalytic properties of mesoporous F doped SnO₂ nanoparticles prepared by hydrothermal method[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(17): 16110-16123.
- [16] Hao Z, Fen L, Lu G, *et al.* In situ electron paramagnetic resonance (EPR) study of surface oxygen species on Au/ZnO catalyst for low-temperature carbon monoxide oxidation [J]. *Applied Catalysis A, General*, 2001, 213(2): 173-177.
- [17] Kobayashi Y, Fujiwara Y. Chemical deposition of cerium oxide thin films on nickel substrate from aqueous solution [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 408/412: 1157-1160.
- [18] Liu X, Jin A L, Jia Y S, *et al.* Facile synthesis and enhanced visible-light photocatalytic activity of graphitic carbon nitride decorated with ultrafine Fe₂O₃ nanoparticles [J]. *RSC advances*, 2015, 112(5): 92033-92041.
- [19] Wang X, Maeda K, Thomas A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76-80.
- [20] Masoud S, Fatemeh D, Mehdi M. Synthesis and characterization of ZnS nanoclusters via hydrothermal processing from [bis(salicylidene)zinc(II)] [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 470(1): 502-506.
- [21] Lv Y, Yao W, Ma X, *et al.* The surface oxygen vacancy induced visible activity and enhanced UV activity of a ZnO_{1-x} photocatalyst [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(12): 3136-3146. ■