

CeO₂@聚丙烯腈炭球的制备及其 光催化还原CO₂性能研究

梅艳¹, 王荣羨^{2,3}, 张长明^{2,3*}

(1. 乐山职业技术学院新能源与材料学院, 四川 乐山 614000;

2. 太原理工大学化学与化工学院, 山西 太原 030024;

3. 太原理工大学矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘要:光催化还原二氧化碳是克服能源危机和环境问题的有效路径之一。采用悬浮聚合法制备了一系列内嵌CeO₂的聚丙烯腈基炭球(CeO₂@PANACSs)复合催化剂,并利用粉末X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、氮气吸附-脱附分析(N₂吸附-脱附)、紫外-可见-近红外漫反射光谱(UV-Vis DRS)、光致发光光谱(PL)、原位红外等表征手段对其进行表征。结果表明,在可见光照射下,10% CeO₂@PANACSs复合催化剂光催化CO₂还原为CO的产量最大值为210.65 μmol/g,分别为纯CeO₂和PANACSs的1.83倍和17.42倍,主要归因于CeO₂和PANACSs的协同作用,不仅增强了CO₂吸附和活化能力,而且提供了丰富的反应位点和电荷转移通道,有效提高光生电子-空穴对的分离。

关键词:聚丙烯腈;活性炭球;氮物种;CeO₂;光催化;CO₂还原

中图分类号:TM911.15

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)03-0123-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.03.021

Preparation and photocatalytic CO₂ reduction performance of

CeO₂@ polyacrylonitrile-based carbon spheres

MEI Yan¹, WANG Rong-xian^{2,3}, ZHANG Chang-ming^{2,3*}

(1. College of New Energy and Materials, Leshan Vocational and Technical College, Leshan 614000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

3. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Photocatalytic reduction of carbon dioxide is one of the effective ways to solve energy crisis and environmental problems. A series of polyacrylonitrile-based carbon spheres embedded with CeO₂ composite catalysts (CeO₂@PANACSs) are prepared by suspension polymerization, and characterized by XRD, XPS, SEM, N₂ adsorption/desorption, UV-Vis DRS, PL and in-situ infrared spectroscopy. The results show that the maximum yield of photocatalytic CO₂ reduction to CO for 10% CeO₂@PANACSs composite catalyst is 210.65 μmol·g⁻¹, which is approximately 1.83 times and 17.42 times higher than that of pristine CeO₂ and PANACSs, respectively, mainly due to the synergistic effect of CeO₂ and PANACSs that not only enhances the adsorption and activation capacity of CO₂, but also provides rich reaction sites and charge transfer channels, effectively improving the separation of photogenerated electron-hole pairs.

Key words: polyacrylonitrile; activated carbon spheres; nitrogen species; CeO₂; photocatalytic; CO₂ reduction

作为温室效应的主要气体,CO₂长期处于高水平势必加剧全球变暖、冰川融化、海平面上升,严重威胁人类社会的安全。可见,合理有效地降低环境中CO₂的浓度具有重要意义。备受瞩目的是,利用绿色清洁太阳能将大气中丰富CO₂经还原反应以化学燃料形式储存,是极具可持续发展潜力之路^[1-2]。为了提升光催化CO₂还原能力和选择性,氮化碳、CeO₂、MOFs等许多半导体被开发并应用。其中CeO₂因其无毒性、化学稳定性和特殊的4f电

子构型等特点,在光催化CO₂还原^[3]领域具有良好的应用前景,但仍然存在CO₂吸附容量低、光生载流子分离效率低、产物收率和选择性低等不足之处^[4],限制了其应用的进一步发展。因此,多种方法被研究人员采取来改进其不足之处,如氮掺杂提高吸附能力^[5],复合催化剂形成异质结^[6],助催化剂辅助还原^[7]等。

多孔炭材料因其简单的合成工艺、较大的比表面积、可控的孔径、稳定的化学性质等优点而被广泛

收稿日期:2025-11-05;修回日期:2025-12-31

基金项目:国家自然科学基金(21975275,21706179);山西省自然科学基金(20210302123178);乐山市光伏应用工程技术研究中心平台项目

作者简介:梅艳(1983-),女,硕士,副教授,研究方向为新能源材料制备及应用,64563684@qq.com;张长明(1984-),男,博士,副教授,研究方向为碳质功能材料的可控制备及高效吸附/光电催化还原CO₂,通讯联系人,zhangchangming@tyut.edu.cn。

关注。此外,氮原子掺杂可以增强炭材料的表面极性和表面碱度,提高其 CO_2 吸附性能^[8]。研究表明,氮掺杂活性炭球作为一种新型多孔炭材料,主要用作 CO_2 还原的光催化剂载体,不仅因为其具有较大的比表面积、良好的吸附性能和较强的传导电子能力^[9],而且其含氮官能团中的吡啶 N(N-6) 和吡咯 N(N-5) 可以作为吸附和活性位点,同时季氮(N-Q) 可以作为电子传递介质促进电子-空穴对有效分离,从而提高光催化活性^[10]。与常规的氮掺杂多孔炭相比,聚丙烯腈基炭球(PANACSs) 具有自掺杂含氮官能团,同时孔结构为多级分布,其中微孔用来吸附 CO_2 , 中孔和大孔作为 CO_2 扩散通道^[11]。因此, PANACSs 可以作为光催化剂载体,不仅能够增强 CO_2 吸附能力,而且可以作为活性位点进一步改善光催化 CO_2 还原能力。

掺杂的铈盐在水蒸气活化制备 PANACSs 过程中具有良好的催化活化效果,并且随着温度升高脱水形成 CeO_2 ^[12]。此外, CeO_2 与 PANACSs 之间产生较强的界面效应和电子传导能力,提高光生电子空穴对分离效率,从而增强光催化 CO_2 还原能力。基于上述分析,本研究以丙烯腈为碳源和氮源制备了一系列内嵌 CeO_2 的 PANACSs ($\text{CeO}_2 @ \text{PANACSs}$) 复合催化剂,提升吸附和活化 CO_2 效率。在模拟太阳光照射下进行实验,对比研究纯 PANACSs 和 10% $\text{CeO}_2 @ \text{PANACSs}$ 样品的粉末 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见-近红外漫反射光谱(UV-Vis DRS)、光致发光光谱(PL)、 CO_2 吸附、原位红外等表征结果,分析内嵌 CeO_2 前后对晶相结构、化学组成、形貌特征、光吸收能力、光电特性、 CO_2 吸附能力及还原活性的影响,进一步测试材料的光催化 CO_2 还原性能及循环稳定性。本研究旨在为双功能复合光催化剂实现 CO_2 的高效转化与资源化利用提供理论和实验指导。

1 实验部分

1.1 试剂

丙烯腈(AN); 二甲基亚砷(DMSO); 偶氮二异丁腈(AIBN); 衣康酸(IA); 硝酸铈 [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$]。所有试剂均为分析纯,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 $\text{CeO}_2 @ \text{PANACSs}$ 复合催化剂的制备

如图 1 所示,首先将质量比为 2:7:0.01:0.02 的 AN、DMSO、AIBN 和 IA 依次加入三口烧瓶中,并

于 70°C 在氮气气氛下充分混合 3.5 h; 随后向上述溶液中加入一定量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 继续搅拌恒温反应 2.5 h; 之后将 45 mL DMSO 加入到上述溶液中,并保持搅拌恒温反应 6 h; 最后冷却、过滤,得到含 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的球形前驱体。

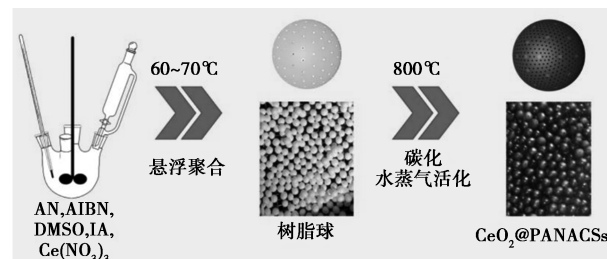


图 1 $\text{CeO}_2 @ \text{PANACSs}$ 合成示意图

将所得含 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的球形前驱体装入高温管式炉,在氮气保护下升温至 830°C (升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$),然后在水蒸气气氛下(流速为 $2 \text{ mL}/\text{min}$) 恒温保持 2 h,待反应结束后快速冷却至室温,得到 $\text{CeO}_2 @ \text{PANACSs}$ 复合催化剂。按照 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 添加量占 AN 质量的百分比,分别命名为 3% $\text{CeO}_2 @ \text{PANACSs}$ 、5% $\text{CeO}_2 @ \text{PANACSs}$ 、10% $\text{CeO}_2 @ \text{PANACSs}$ 、15% $\text{CeO}_2 @ \text{PANACSs}$ 。另外,分别制备了纯 PANACSs[不加 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$,其他条件均相同]和 850°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率) 直接煅烧得到的粉末 CeO_2 催化剂作为对比样品。

1.3 表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, DX-2700 型)、扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Gemini 300 型)、透射电子显微镜(TEM, JEM-F200 型)、X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi 型)、 N_2/CO_2 吸脱附仪(Micromeritics ASAP 2460 型全自动比表面积及孔隙度分析仪)、紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis DRS, 岛津 UV-3600 型)对样品的晶体结构、微观形貌、表面元素组成、孔结构和 CO_2 吸附、光吸收性能进行表征;采用荧光光谱仪(PL, Hitachi F-7000 型)在 320 nm 的激发波长下获得样品光致发光光谱;采用电化学工作站(CHI760E 型)样品进行电化学阻抗(EIS)测试;采用原位红外仪(Nicolet iS50 型)在 $650 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内测试光还原 CO_2 中间产物。

1.4 光催化还原 CO_2 性能评价

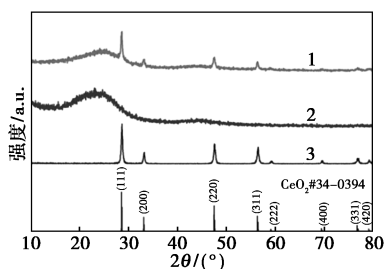
样品光催化 CO_2 还原性能通过北京中教金源 CEL-SPH2N-D9 光催化评价系统和气相色谱(GC-7920)联用进行测试。具体测试步骤为:首先将样品 1.5 g 加入 100 mL 去离子水中,并超声分散

30 min,同时将反应器抽真空 1 h;随后将 10 mL 高纯 CO₂ 气体充入反应器并保持 40 min,开启 300 W 氙灯照射;最后,通过在线气相色谱仪每隔 1 h(总光照时长为 10 h)进行自动采样分析,通过外标法对比色谱峰来确定反应器中的气体产物和产量。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 是所制备样品 X 射线衍射图。可以看出, $2\theta = 25.24^\circ$ 和 44.15° 处的 2 个宽衍射峰出现在 PANACSs 和 10% CeO₂@ PANACSs 中,分别对应于石墨相(002)和(100)晶面,符合非晶碳材料的典型特征^[13]。此外,在 $2\theta = 28.6、33.2、47.3、56.5、59.2、69.3、76.6^\circ$ 和 79.3° 处的衍射峰同时出现在 CeO₂@ PANACSs 和纯 CeO₂ 中,分别对应于(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)和(420)晶面^[14],表明添加的 Ce(NO₃)₃ 以 CeO₂ 的形式存在于 CeO₂@ PANACSs 复合催化剂中。



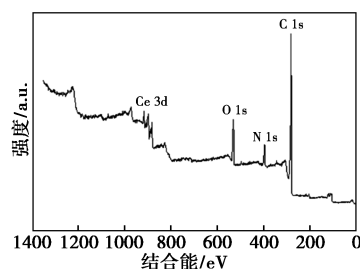
1—10% CeO₂@ PANACSs; 2—PANACSs; 3—CeO₂

图 2 样品的 XRD 图

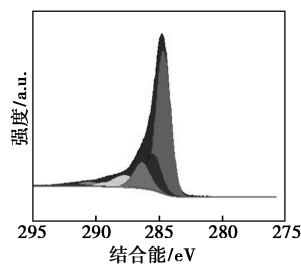
2.2 XPS 分析

通过 XPS 表征进一步研究了催化剂表面元素和表面官能团的组成,特别是材料中 N 元素的类型和 Ce 元素的价态。图 3(a)是 10% CeO₂@ PANACSs 的全光谱,显示 10% CeO₂@ PANACSs 中存在 Ce、O 和 N 元素,表明 CeO₂ 和 PANACSs 成功复合。图 3(b)是 C 1s 的高分辨率光谱,可以拟合出 7 个峰,分别位于 284.70、285.51、286.39、287.76、289.24、290.56 eV 和 292.04 eV 处,对应于 sp²C(C1)、sp³C(C2)、CO/C—OH/CN(C3)、C=O(C4)、—O—C=O(C5)、CO₃²⁻(C6)和 $\pi-\pi^*$ C(C7)^[15]。图 3(c)是 N 1s 的高分辨率光谱,对应于 4 种不同类型的氮原子,分别为吡啶 N(N-6, 398.34 eV)、吡咯 N(N-5, 400.29 eV)、季氮(N-Q, 401.99 eV)和 N-氧化物(N-X, 404.07 eV)^[8]。图 3(d)是 O 1s 的高分辨率光谱,4 个峰分别位于 529.65、531.19、532.49 eV 和

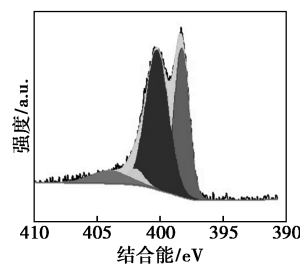
535.70 eV 处,对应于金属氧(O1)、C=O(O2)、C—OH/C—O—C(O3)和化学吸附氧(O4)^[16]。Ce 3d 的高分辨率光谱如图 3(e)所示,对应于 CeO₂, 882.45 eV(v)、884.93 eV(v1)、889.07 eV(v2)和 898.38 eV(v3)的结合能归因于 3d_{5/2}, 900.91 eV(u)、902.53 eV(u1)、907.18 eV的结合能(u2)和 916.69 eV(u3)归属于 3d_{3/2}, 其中 v、v2、v3 和 u、u2、u3 分别对应 Ce⁴⁺ 3d_{5/2} 和 Ce⁴⁺ 3d_{3/2}, v1 和 u1 对应 Ce³⁺ 3d_{5/2} 和 Ce³⁺ 3d_{3/2}, 表明 Ce⁴⁺ 和 Ce³⁺ 共存于 CeO₂ 中^[5]。



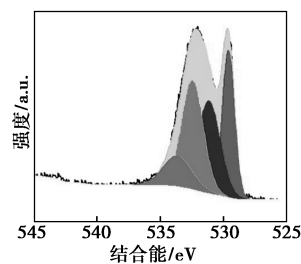
(a) XPS 全谱图



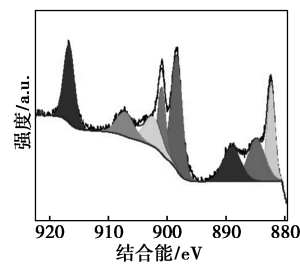
(b) C 1s 谱图



(c) N 1s 谱图



(d) O 1s 谱图



(e) Ce 3d 谱图

图 3 10% CeO₂@ PANACSs 的 XPS 谱图

2.3 微观形貌分析

PANACSs 和 10% CeO₂@ PANACSs 的结构形貌和元素组成通过 SEM 结合能谱仪(EDX)进行了表征。如图 4(a)~(c)所示,活化后的 PANACSs 具有光滑的球形形貌和丰富的孔洞,且有序连通的隧道状连通孔隙结构有利于 CO₂ 扩散和吸附,为进一步光催化还原 CO₂ 提供结构基础。图 4(d)~(k)显示了 10% CeO₂@ PANACSs 良好的球形形状和内部孔隙结构,添加铈盐后表面形貌和内部孔隙结构与

PANACSs 相似, 并且孔洞数量显著增加。10% CeO₂@PANACSs 的 EDX 分析如图 4(g)~(j) 所示,

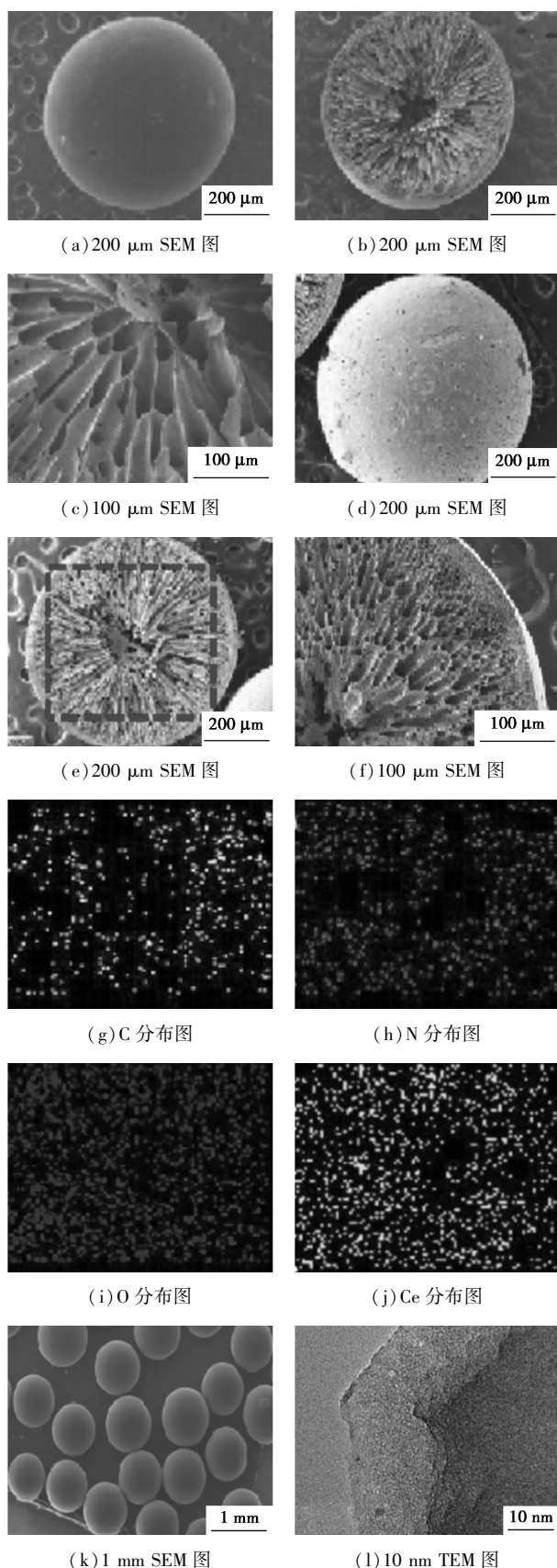


图 4 样品的 SEM 和 TEM 图像

均匀分散的 C、N、O 和 Ce 元素证明了 N 和 Ce 原子的存在。此外, 10% CeO₂@PANACSs 的 TEM 图如图 4(l) 所示, 内部结构具有丰富的微孔, 可以归因于铈盐的催化活化作用, 导致孔结构的变化^[17], 有利于 CO₂ 吸附和后续还原反应。

2.4 N₂ 吸脱附和 CO₂ 吸附分析

图 5 是样品的 N₂ 吸脱附曲线和孔径分布曲线。CeO₂ 表现出非多孔材料的吸附特性。当 $P/P_0 < 0.1$ 时, PANACSs 和 CeO₂@PANACSs 都对 N₂ 产生大量的吸附, 表明存在大量的微孔^[18], 然后随着相对压力的增加, 吸附特性变得相对平坦。孔结构参数 (表 1) 显示 PANACSs 的比表面积和总孔容分别为

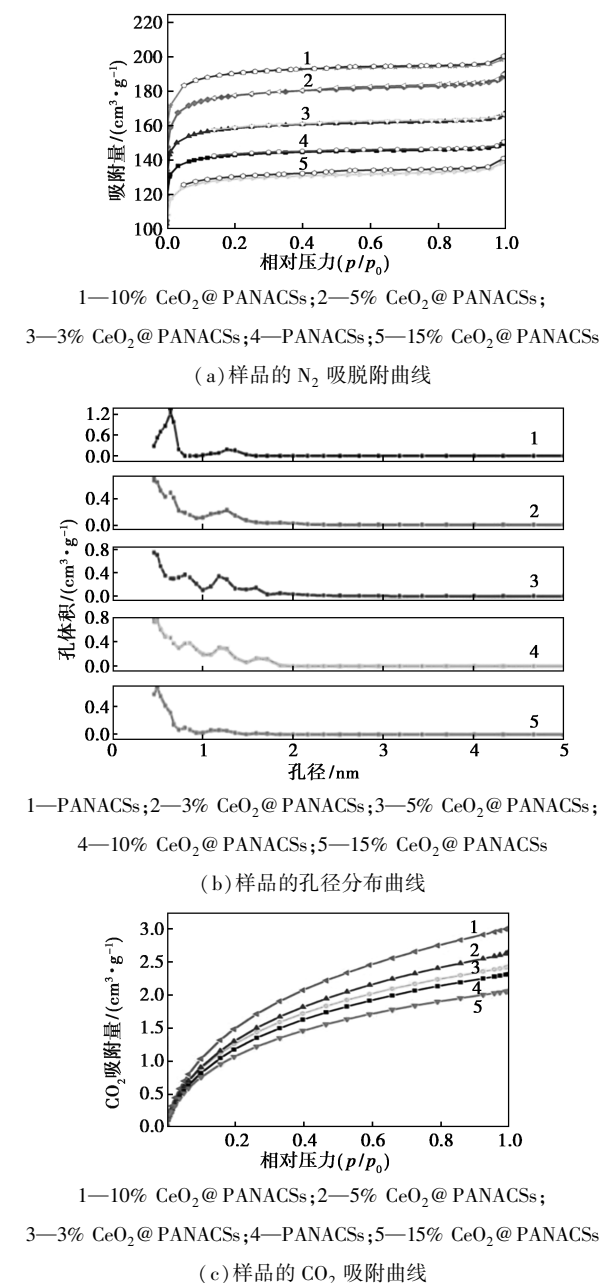


图 5 样品的 N₂ 吸脱附、孔径分布和 CO₂ 吸附曲线

表1 PANACSs 和 CeO₂@PANACSs 的孔结构参数

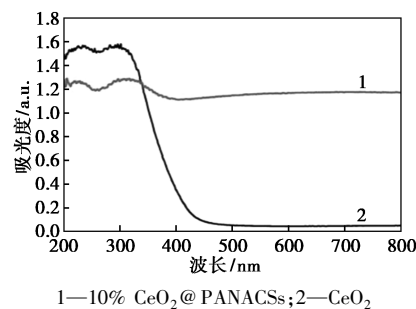
样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	CO ₂ 吸附量/ (mmol·g ⁻¹)
PANACSs	576.59	0.233	0.201	2.31
3% CeO ₂ @PANACSs	628.73	0.258	0.224	2.42
5% CeO ₂ @PANACSs	696.32	0.293	0.245	2.65
10% CeO ₂ @PANACSs	744.89	0.310	0.269	3.03
15% CeO ₂ @PANACSs	422.60	0.191	0.148	2.06

576.59 m²/g, 和 0.233 cm³/g。低含量的铈盐可以提高比表面积并略微增加孔容, 10% CeO₂@PANACSs 具有最高比表面积和孔容, 分别为 744.89 m²/g 和 0.310 cm³/g。相反, 高含量的铈盐比表面积和孔容明显降低, 15% CeO₂@PANACSs 的比表面积和孔容分别降低至 252.42 m²/g 和 0.131 cm³/g。由于随着温度的升高, 铈盐在炭化活化过程中逐渐脱水形成 CeO₂, 而 CeO₂ 在水蒸汽活化过程中对原有的孔结构起到适当的催化作用^[17], 并且添加的铈盐可以与羧基很好地配位, 有利于固定 CeO₂, 形成了一种定点催化活化。但是随着铈盐用量的增加, 过度催化作用导致活化反应加剧, 引起部分孔洞破裂和塌陷, 显著降低比表面积和孔容。此外, CO₂ 吸附曲线(25℃)如图 5(c)所示, CeO₂@PANACSs 的 CO₂ 吸附容量明显高于纯 PANACSs, 并且 10% CeO₂@PANACSs 具有最高的 CO₂ 吸附容量(3.03 mmol/g), 可以归因于适量的铈盐催化活化造孔形成较大的比表面积, 增强了 CO₂ 吸附能力, 有利于高效光催化 CO₂ 还原性能的实现。

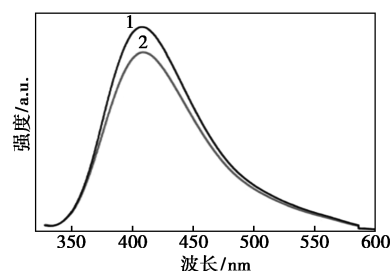
2.5 光电性质分析

通过 UV-Vis DRS、PL 和 EIS 研究了 CeO₂ 和 10% CeO₂@PANACSs 的光吸收能力、光生电子-空穴的复合和光生载流子的转移。如图 6(a)所示, 纯 CeO₂ 对紫外区域的光具有较强的吸收, 吸收带边在 416.6 nm 处, 当 CeO₂ 内嵌到 PANACSs 后, 光吸收范围延伸至可见光区, 导致更多的光生载流子产生, 有利于提高光催化性能。在激发波长为 320 nm 下采集了样品的光致发光光谱, 如图 6(b)所示 10% CeO₂@PANACSs 表现出较低的光生载流子复合效率, 表明 PANACSs 作为电子受体可以促进光生电子-空穴对的空间有效分离^[19]。从电化学阻抗 Nyquist 图可以看出[图 6(c)], 10% CeO₂@PANACSs 的半圆直径明显小于 CeO₂, 表明 10% CeO₂@PANACSs 的电荷转移阻力较小, 电子转移速率更快, 有利于提

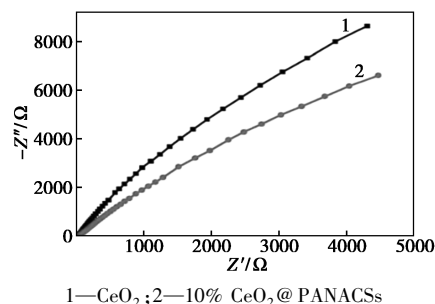
升光催化活性^[20]。



(a) UV-Vis DRS 光谱



(b) PL 光谱



(c) EIS 测试图

图6 CeO₂ 和 10% CeO₂@PANACSs 的 UV-Vis DRS、PL 和 EIS 测试图

2.6 光催化还原 CO₂ 性能分析

不同样品的光催化还原 CO₂ 性能如图 7(a)所示, 纯 CeO₂ 和 PANACSs 在 10 h 内的 CO 产量分别为 115.36 μmol/g 和 1.3 μmol/g, 随着铈盐用量的增加, CeO₂@PANACSs 的 CO 产量有明显的增加趋势, 且 10% CeO₂@PANACSs 的 CO 产量最大值达到 210.65 μmol/g, 分别是纯 CeO₂ 和 PANACSs 的 1.83 倍和 17.42 倍, 可以归因于 CeO₂ 和 PANACSs 的共同作用提高了 CO₂ 吸附和光生电子转移效率。相反, 随着铈盐用量的进一步增加, CO 产量逐渐减小, 主要是由于过量的铈盐掺杂导致孔洞破裂和塌陷, 引起 CO₂ 吸附能力减弱, 显著降低光催化 CO₂ 还原能力。此外, 10% CeO₂@PANACSs 的循环稳定性测试如图 7(b)所示, 在相同条件下 CO 产量在 10 次循环后基本保持一致, 显示出较高的稳定性和重

复利用性。

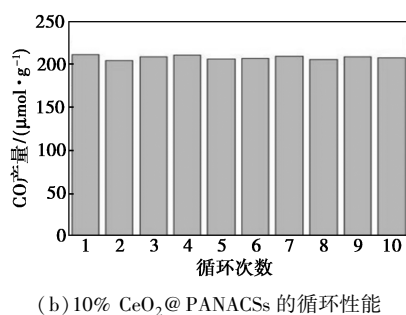
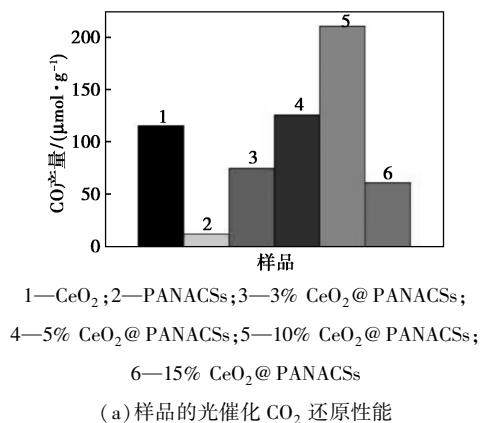


图 7 样品的光催化 CO₂ 还原性能和 10% CeO₂@PANACSs 的循环测试

2.7 原位红外分析

10% CeO₂@PANACSs 复合催化剂的原位红外结果如图 8 所示。1 369 cm⁻¹和 1 550 cm⁻¹处的 2 个峰归因于—OCO 对称振动频率和 C=O 拉伸振动频率,这意味着 COOH* 的存在,COOH* 峰随时间增加而逐渐明显,表明 COOH* 基团是 CO₂ 光还原为 CO 期间的中间体^[21]。CO₂ 和 H₂O 在 10% CeO₂@PANACSs 复合催化剂上共吸附,在 1 506 cm⁻¹和 1 412 cm⁻¹, 1 337 cm⁻¹和 1 604 cm⁻¹, 1 636 cm⁻¹处形成 m—CO₃²⁻, b—CO₃²⁻, b—HCO₃⁻, CO₂ 吸收峰的特征峰位于 1 689 cm⁻¹和 1 242 cm⁻¹处^[22]。综上所述,推断出了 10% CeO₂@PANACSs 复合催化剂可能的的光催化还原 CO₂ 机理,首先 CeO₂ 在光照射下产生光生电子(e⁻)—空穴(h⁺)对,紧接着 e⁻ 移动到 PANACSs 表面,同时 h⁺ 将 CeO₂ 表面的 H₂O 氧化形成质子(H⁺)。CeO₂ 导带上的部分 e⁻ 会进一步转移到 PANACSs 表面,这些 e⁻ 通过季氮官能团作为传输介质到达吡啶氮和吡咯氮活性位点,然后和吸附在这些活性位点上的 CO₂ 反应生成 CO₂⁻,生成的 CO₂⁻ 和 H⁺ 结合形成 COOH*, 进一步生成 CO 分子。而 CeO₂ 表面上的 Ce⁴⁺ 会被另一部分电子还原为 Ce³⁺, 然后 Ce³⁺ 将吸附的 CO₂ 还原为 CO。因此,

CeO₂ 与 PANACSs 的协同作用使得 10% CeO₂@PANACSs 复合催化剂的 CO₂ 吸附和活化能力双提升,同时季氮作为电子传输介质,将 CeO₂ 导带上的电子快速传输到吡啶氮和吡咯氮,显著降低光生载流子的复合效率,从而提升光催化还原 CO₂ 性能。

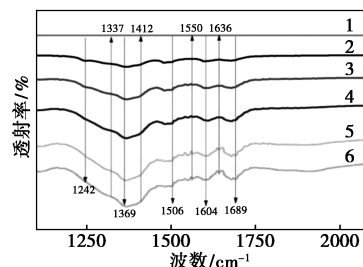


图 8 10% CeO₂@PANACSs 在水相中还原 CO₂ 的原位红外光谱图

3 结论

采用悬浮聚合法制备了聚丙烯腈基炭球 PANACSs,随后在 PANACSs 上原位内嵌 CeO₂ 得到一系列复合光催化剂,并将其用于光催化 CO₂ 还原。结果表明,10% CeO₂@PANACSs 光催化还原 CO₂ 为 CO 的产量最大值为 210.65 μmol/g(10 h),CO 产量分别是纯 CeO₂ 和 PANACSs 的 1.83 倍和 17.42 倍,并且具有良好的光催化稳定性。光催化效率的提升归因于 CeO₂ 和 PANACSs 的协同作用,不仅提高了 CO₂ 吸附和活化能力,并且显著降低了光生载流子的复合效率,从而改善了光催化还原 CO₂ 性能。

参考文献

- [1] Cheng J R, Lyu C J, Li H R, *et al.* Steering the oxygen reduction reaction pathways of N-carbon hollow spheres by heteroatom doping [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 327: 277–284.
- [2] 桂玉梅, 余昕, 刘顺强, 等. 分散 Cu_xCo_yO 的一锅合成及其储能和光催化还原 CO₂ 性能研究 [J]. *现代化工*, 2025, 45(9): 173–181.
- [3] Wang Y G, Li B, Zhang C L, *et al.* Ordered mesoporous CeO₂-TiO₂ composites: Highly efficient photocatalysts for the reduction of CO₂ with H₂O under simulated solar irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 130: 277–284.
- [4] Zeng T, Liu Z Q, Huang G Q, *et al.* Visible-light photovoltaic effect in multiferroic Bi₂Fe₄O₉ thin film [J]. *Materials Letters*, 2022, 309: 131411–131414.
- [5] Shen Z F, Xia Q N, Li Y G, *et al.* Adsorption-enhanced nitrogen-doped mesoporous CeO₂ as an efficient visible-light-driven catalyst for CO₂ photoreduction [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 39: 101176–101182.

- [6] Mou Q P, Guo Z L, Chai Y M, *et al.* Visible light assisted production of methanol from CO₂ using CdS@ CeO₂ heterojunction [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2021, 219: 112205–112215.
- [7] Zhao X X, Guan J R, Li J Z, *et al.* CeO₂/3D g-C₃N₄ heterojunction deposited with Pt cocatalyst for enhanced photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537: 147891–147900.
- [8] Zhang C M, Wang Y Q, Zhang X C, *et al.* Millimeter-level nitrogen modified activated carbon spheres assisted Bi₄Ti₃O₁₂ composites for bifunctional adsorption/photoreduction of CO₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 128218–128229.
- [9] Liu K L, Zhang X C, Zhang C M, *et al.* Enhanced photocatalytic reduction of CO₂ to CO over BiOBr assisted by phenolic resin-based activated carbon spheres [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(25): 14391–14399.
- [10] Lin L Y, Nie Y, Kavadiya S, *et al.* N-doped reduced graphene oxide promoted nano TiO₂ as a bifunctional adsorbent/photocatalyst for CO₂ photoreduction: Effect of N species [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 449–460.
- [11] Lu S Y, Hwang X L, Tang M H, *et al.* Synthesis of N-doped hierarchical porous carbon with excellent toluene adsorption properties and its activation mechanism [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 284: 117113–117125.
- [12] Shen W Z, Zheng J T, Qin Z F, *et al.* Preparation of mesoporous carbon from commercial activated carbon with steam activation in the presence of cerium oxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 264(2): 467–473.
- [13] Wu Q, Zhang G Y, Gao M M, *et al.* N-doped porous carbon from different nitrogen sources for high-performance supercapacitors and CO₂ adsorption [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 786: 826–838.
- [14] Liu S Q, Zhou S S, Chen Z G, *et al.* An artificial photosynthesis system based on CeO₂ as light harvester and N-doped graphene Cu(II) complex as artificial metalloenzyme for CO₂ reduction to methanol fuel [J]. *Catalysis Communications*, 2016, 73: 7–11.
- [15] 王艳, 王换换, 刘慧, 等. BiOCl/Bi₂O₂CO₃ 复合光催化剂的制备及光催化性能研究 [J]. *现代化工*, 2025, 45(6): 125–130.
- [16] Wang H Q, Guan J R, Li J Z, *et al.* Fabricated g-C₃N₄/Ag/m-CeO₂ composite photocatalyst for enhanced photoconversion of CO₂ [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 506: 144931–144941.
- [17] Zhang C M, Song W, Zhang X C, *et al.* Synthesis of CeO₂-modified activated carbon spheres by grafting and coordinating reactions for elemental mercury removal [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(4): 2836–2852.
- [18] Zhao Z N, Ma C D, Chen F Y, *et al.* Water caltrop shell-derived nitrogen-doped porous carbons with high CO₂ adsorption capacity [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2021, 145: 105969–105979.
- [19] Adabala S, Dutta D P. A review on recent advances in metal chalcogenide-based photocatalysts for CO₂ reduction [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10: 107763.
- [20] Wang B, Zhu X W, Huang F C, *et al.* Porous edge confinement: High carrier potential and low activation energy barrier synergistically boosting the efficiency of selective photocatalytic CO₂ conversion [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 325: 122304.
- [21] Zhu K N, Zhu Q, Jiang M P, *et al.* Modulating Ti t_{2g} orbital occupancy in a Cu/TiO₂ composite for selective photocatalytic CO₂ reduction to CO [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61: 202207600.
- [22] Ran L, Li Z W, Ran B, *et al.* Engineering single-atom active sites on covalent organic frameworks for boosting CO₂ photoreduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144: 17097–17109. ■
- (上接第 122 页)
- [16] 关富强, 彭效明, 居瑞军, 等. 积雪草不同溶剂提取物的抗氧化活性及其稳定性研究 [J]. *现代化工*, 2025, 45(3): 100–105.
- [17] 赵欢, 田玉凤, 杨兰兰, 等. 荔枝核提取物的化学成分及其抗炎活性 [J/OL]. *现代食品科技*, 1–13 [2025–03–26].
- [18] 唐雅园, 王雪峰, 韦珍, 等. 香蕉花多糖抗氧化活性及稳定性研究 [J]. *食品工业科技*, 2024, 45(7): 100–107.
- [19] 任平国, 徐启红, 党卫红, 等. 刺梨酵素发酵工艺优化及其抗氧化活性研究 [J]. *中国酿造*, 2025, 44(2): 239–244.
- [20] 王馨, 吴孟仙, 陈媛媛, 等. 杜仲叶固态混菌发酵工艺优化及其体外活性研究 [J]. *中国食品添加剂*, 2025, 36(3): 29–37.
- [21] 徐璐瑶, 赵洋, 王艳, 等. 超声辅助低共熔溶剂提取玫瑰茄黄酮工艺优化及其抗氧化活性分析 [J/OL]. *食品工业科技*, 1–19 [2025–03–26].
- [22] 卢跃红, 王斌, 刘偲, 等. 沙葱多酚提取物抗氧化活性及其对消化酶的抑制作用 [J]. *中国食品学报*, 2024, 24(8): 164–177.
- [23] 于莎莎, 谢辉, 辛甜, 等. 鹧鸪茶多酚纯化物的稳定性及生物活性研究 [J]. *食品科技*, 2023, 48(10): 173–179.
- [24] 干建松. 葶苈皮多酚的纯化与抗氧化性、稳定性研究 [J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(17): 27–33.
- [25] 沈玺龙, 官纪元, 陈哲, 等. 树莓果实多酚的提取及抗氧化活性研究 [J]. *山东化工*, 2024, 53(22): 11–13.
- [26] Park S K, Lee Y K. Antioxidant activity in rheum emodi wall (Himalayan Rhubarb) [J]. *Molecules*, 2021, 26(9): 2555.
- [27] Liu Y C, Sui N, Wang J Q, *et al.* A novel flavonoid with antioxidant activity from patrinia villosa (Thunb.) Juss [J]. *Natural Product Research*, 2022, 36(12): 2977–2983.
- [28] Belabdelili F, Bekhti N, Piras A, *et al.* Chemical composition, antioxidant and antibacterial activity of crataegus monogyna leaves' extracts [J]. *Natural Product Research*, 2022, 36(12): 3234–3239.
- [29] 肖欣, 龙富, 李志荣, 等. LC-MS/MS 法同时测定不同产地木瓜中 14 种酚类成分含量及其抗氧化活性分析 [J/OL]. *现代食品科技*, 1–10 [2025–04–10].
- [30] 朱玉章, 林坤, 吴金城, 等. 亨氏马尾藻多酚提取工艺优化及稳定性研究 [J]. *中国食品添加剂*, 2024, 35(4): 12–22.
- [31] 葛亮, 李琦, 李森, 等. 沙棘果总多酚提取工艺的优化及其稳定性研究 [J]. *化学与生物工程*, 2023, 40(3): 30–35. ■