

镧掺杂 SnO_2 光催化材料及其性能研究



Ramaroson Miadamalala Tojo, 廖润华*, 邓文强, 梁博宇, 杜洁, 洪燕, 周正元, 武皓月

景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西景德镇 333403

摘要: 二氧化锡 (SnO_2) 是一种 n 型半导体材料, 在光催化方面具有潜在的应用前景, 通过适当的掺杂处理, 可改变二氧化锡的带隙宽度和电子结构, 进一步提高其光催化性能; 以五水四氯化锡、十二胺、油酸、氧化镧为原料, 采用溶剂热法合成不同镧掺杂量的二氧化锡纳米粉体, 利用 XRD、SEM、EDS 等对样品进行表征, 探究了不同氧化镧掺杂量对二氧化锡粉体形貌、结构的影响, 且以罗丹明 B 溶液为模拟污染物研究了不同镧掺杂量、不同罗丹明 B 初始浓度、不同光催化剂投加量对二氧化锡粉体的光催化性能的影响。结果表明: 镧成功地掺入 SnO_2 中, 合成的镧掺杂 SnO_2 过程中并无其他杂质引入, 都为单一四方晶相; 镧掺杂改变了 SnO_2 的电子结构, 导致其带隙宽度发生了变化, 5% 的镧掺杂下 SnO_2 带隙宽度减小到 3.2 eV; 氧化镧的掺杂对二氧化锡的光催化性能有促进作用, 掺杂量为 5% 时, 对罗丹明 B 的降解率达到最高, 即镧掺杂量 5% 样品投加 80mg 至 100ml 的 10mg/L 罗丹明 B 中, 2h 降解率达到 100%。

关键词: 镧掺杂; SnO_2 纳米粉体; 光催化

DOI: [10.57237/j.wjese.2024.02.003](https://doi.org/10.57237/j.wjese.2024.02.003)

The Study of Lanthanum-Doped SnO_2 Photocatalytic Materials and Their Properties

Ramaroson Miadamalala Tojo, Liao Runhua*, Deng Wenqiang, Liang Boyu, Du Jie, Hong Yan, Zhou Zhengyuan, Wu Haoyue

School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, China

Abstract: Tin dioxide (SnO_2) is an N-type semiconductor material, which has a potential application prospect in photocatalysis. The band gap width and electronic structure of tin dioxide can be changed by proper doping treatment, and its photocatalytic performance can be further improved. Using stannous tetrachloride pentahydrate, dodecylamine, oleic acid and lanthanum oxide as raw materials, tin dioxide nano-powders with different lanthanum doping amounts were synthesized by solvothermal method. XRD, SEM and EDS were used to characterize the samples, and the effects of different lanthanum oxide doping amounts on the morphology and structure of tin dioxide powder were investigated. Using Rhodamine B solution as the simulated pollutant, the effects of La doping, Rhodamine B initial concentration and photocatalyst dosage on the photocatalytic performance of tin dioxide powder were studied. The results show that lanthanum is successfully incorporated into SnO_2 , and no other impurities are introduced in the synthesis of lanthanum doped SnO_2 , which is a single tetragonal phase; and The electronic structure of SnO_2 is changed by lanthanum doping,

基金项目: 景德镇市级科技计划项目(Nos. 20234NY006, 20234SF009)、景德镇陶瓷大学研究生创新创业项目(No. JYC202312); 大学本科生创新项目(Nos. X202310408145, X202310408140).

*通信作者: 廖润华, maxlrh@163.com

收稿日期: 2024-04-29; 接受日期: 2024-05-21; 在线出版日期: 2024-05-27

<http://www.wjese.com>

and the band gap width of SnO_2 is reduced to 3.2eV by 5% lanthanum doping. The doping of lanthanum oxide can promote the photocatalytic performance of tin dioxide. When the doping amount is 5%, the degradation rate of Rhodamine B reaches the highest, that is, the degradation rate of Rhodamine B is 100% when the sample with the doping amount of lanthanum 5% is added to 10mg/L Rhodamine B with 80mg to 100ml.

Keywords: Lanthanum Doping; Stannic Oxide Nanometer Powder; Photocatalysis

1 引言

水是生命之源,是人类赖以生存的基本条件。然而,随着人类经济的发展,水污染已成为制约和困扰中国乃至全球可持续发展的一大障碍[1]。水污染有效治理成为研究热点之一,诸多治理方法中,研究应用较多的方法有催化氧化法[2]、生物法[3]、膜过滤法[4]、吸附法[5]等方法,这些处理方法也存在一些不足,如会产生二次污染、成本高等问题。而目前研究较多的方法之一即光催化技术,具有许多优点,例如反应速度快,处理效果好,适用范围广,不产生二次污染等等[6]。

半导体光催化技术越来越多的关注,并展现出良好的前景。其中,二氧化锡(SnO_2),是一种属于透明导电氧化物(TCO)[7]家族的材料,其成分在地球上的无毒性和丰富性使其成为理想的候选者之一。 SnO_2 是一种重要的功能性半导体材料,它具有较大的禁带宽度(3.6 eV)[8]。因其独特的物理化学特性而被广泛应用于光催化剂、气体传感器、染料敏化太阳能电池、透明电极等领域[9-11]。尽管它可用作光催化材料[12],但仍存在一些缺陷,例如较大的比表面积、较差的结构稳定性、自生的电子和空穴容易复合以及较宽的带隙。这些缺陷限制了 SnO_2 材料在光催化领域的应用。因此,要更好地利用 SnO_2 作为光催化材料,需要解决两个主要问题:第一是减小 SnO_2 的禁带宽度,降低带隙能量;第二是降低电子和空穴的复合速率,从而提高对可见光的利用率[13, 14]。为此,研究人员采用了掺杂的方法来解决这两个问题[15],通过掺杂,可以有效提高光生载流子的分离程度,减少光生电子的复合作用,从而提高光催化效率[16]。廖润华等[17]人通过溶剂热法,制备F掺杂纳米 SnO_2 粉体,利用X射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、电子显微镜(EDS)对所制备样品进行了表征,以及通过对罗丹明B、甲基橙、亚甲基蓝等模拟废水降解实验来分析所制备的F掺杂 SnO_2 粉体的光催化性能研究。结果表明:当F掺杂浓度为 $n(\text{F})/n(\text{Sn})=1:18$ 、添加3g聚乙二醇、反应时间为5h、反应温度为200℃、投加量为0.05g,采

用可见光对罗丹明B的降解效果最好,降解率为98.33%。Wang等[18]人将葡萄糖作为碳源,采用水热法合成了C掺杂的 SnO_2 微球,在光照强度为300W的氙灯照射下对Rh B进行光催化研究,在照射60min后,与 SnO_2 粉末相比较可以发现,Rh B的光催化降解率由60%提升到了80%。MUHAMMAD ARIF等[19]人采用共沉淀法合成了纯 SnO_2 和Cu掺杂的 SnO_2 纳米颗粒(NPs),并对所制备的纳米颗粒的晶相、形态特征、化学含量和光催化能力进行了分析,分析表明 SnO_2 具有四方结构,Cu原子掺杂到 SnO_2 中导致了峰的加宽和移动,在紫外-可见光照射下,具有 nO_2 NPs的Cu离子比未掺杂样品更有效地降解罗丹明B(RhB)染料。

金属元素掺杂被认为是减小半导体带隙、提高半导体光催化活性的有效途径。Xilin Wang等[15]人在本工作中,从结构演变、光吸收、带匹配和载流子寿命的角度,对不同La掺杂浓度下 AgNbO_3 的光催化性能进行了第一性原理计算。 $\text{Ag}_{1-x}\text{La}_x\text{NbO}_3$ 系是通过取代Ag原子将La掺杂到 AgNbO_3 中而形成的。结果表明,掺杂体系与未掺杂体系相比,晶格畸变得得到抑制。随着La掺杂浓度的增加,带隙从3.18eV逐渐减小到1.95eV。S. Aejitha等[20]人采用共沉淀方法制备了纯NiO和La掺杂的NiO纳米颗粒。La掺杂NiO NPs在可见光照射下对亚甲基蓝(MB)染料的降解表现出优异的光催化活性。La掺杂NiO纳米颗粒显示出比纯NiO更显著的光催化活性。3%La掺杂NiO的降解效率为95.1%,速率常数为 0.02178cm^{-1} ,高于纯NiO。捕获试验证实, $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是参与光催化活性的主要活性物质。在连续四次测试后,3%La掺杂NiO表现出优异的光催化性能。

本文研究了溶剂热法制备不同量镧掺杂二氧化锡粉体,探索镧元素掺杂对 SnO_2 形貌结构以及光催化性能的影响,以求提高 SnO_2 在紫外光条件下的光催化性能,并研究了其对Rh B的光催化降解活性,找到最优制备条件。

2 材料与方法

2.1 实验试剂和仪器

实验用到的试剂有五水四氯化锡、十二胺、油酸、无水乙醇、去离子水、罗丹明 B、聚乙二醇 6000 和氧化镧, 这些试剂均为分析纯。实验所使用的仪器有: 常用玻璃仪器、KSL-1100X 马弗炉(合肥科晶材料技术有限公司), 用于合成材料、FA1004B 电子天平(上海越平科学仪器制造有限公司), 用于称量药品。101-1A 电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司), 用于烘干材料。752 紫外分光光度计(上海舜宇恒平科学仪器有限公司), 用于检测吸光度。DF-101S 磁力加热搅拌器(上海力辰邦西仪器科技有限公司), TG16-WS 低速台式离心机。

2.2 镧掺杂氧化锡样品的制备

用量筒量取 48ml 油酸和 32ml 十二胺并混合于 150mL 烧杯中, 放入磁力加热搅拌器加热搅拌到 80°C 。称取 1.4g 五水合四氯化锡(掺杂不同质量比的氧化镧, 使其镧掺杂量分别为: 1%、3%、5%、7%、9%), 分别将上述的样品与 3g 聚乙二醇 6000 溶于烧杯混合液中搅拌反应 15min 后移入反应釜 200°C 加热 3.5h。得到不同质量比的镧掺杂氧化锡样品, 保存备用。

2.3 样品表征与分析

利用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析, 采用 JEM-2010(HR)透射电镜(日本电子(株)(JEOL))观察样品形貌, 并通过与透射电镜相连通的 EDS 能谱仪(美国 EDAX 公司)对样品进行点扫以分析样品的元素和成分, 利用 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析样品的分子结构特征。

2.4 样品的光催化性能测试

光催化测试采用罗丹明 B 作为主要模拟污染物, 通过在紫外光照射下进行光催化降解实验来研究 SnO_2 产物的光催化活性, 具体方法如下: 在 250ml 烧杯中加入 20mg 镧掺杂二氧化锡粉体, 移取 100ml 罗丹明 B 溶液(浓度为 10mg/L)加入烧杯中, 超声分散 10min, 在黑暗条件下磁力搅拌 50 分钟让 SnO_2 催化剂均匀悬浮于罗丹明 B 溶液中从而达到吸附-脱附平衡, 用紫外

灯照射, 保证各个烧杯与紫外灯之间的距离是相同的, 都为 10cm, 光照期间持续磁力搅拌, 每隔 30 分钟取一个样品作为观测点, 将所取的样品溶液离心分离后取上清液, 并采用分光光度计测试上清液在 $\lambda=554\text{ nm}$ 波长处的吸光度变化, 从而测得氧化锡对罗丹明 B 的光催化降解程度。另外, 实验中用未加 SnO_2 催化剂的罗丹明 B 溶液在紫外灯照射下的光降解作为空白体系以此来比较所制备 SnO_2 粉体的光催化活性。

3 结果分析与讨论

3.1 样品的 XRD 分析

图 1 为不同氧化镧掺杂量制得二氧化锡粉体的 XRD 图谱, (a)至(f)分别为氧化镧掺杂量为 0、1%、3%、5%、7%和 9%时的 XRD 图谱。由图可见在 $2\theta=26.6^\circ$ 、 33.9° 、 38.1° 、 51.7° 、 58.0° 和 65.0° 处观察到衍射峰, 分别对应于(110)、(101)、(200)、(211)、(220)和(112)晶面, 这与标准卡 JPD541-1445 的衍射峰一致[21, 22], 没有检测到其他衍射峰。结果表明, 合成的 SnO_2 纯度高, 晶体结构为四面体金红石相, 且氧化镧的掺杂并没有改变二氧化锡的晶体结构。此外, 从图中可以看出, 衍射峰较宽, 说明样品晶粒尺寸较小, 且随着氧化镧掺杂量的增加, 衍射峰先变弱后增强, 当掺杂量为 5%时, 四个晶面的衍射峰强度均较弱, 说明有新物质 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 生成, 当氧化镧掺杂量继续增加时, 新物质逐渐消失。

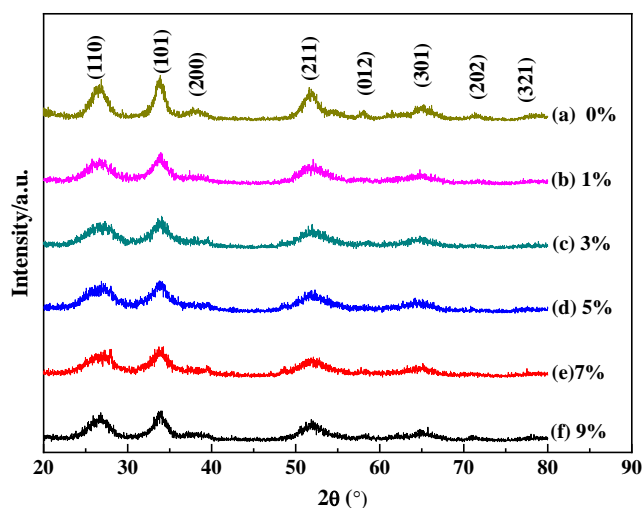


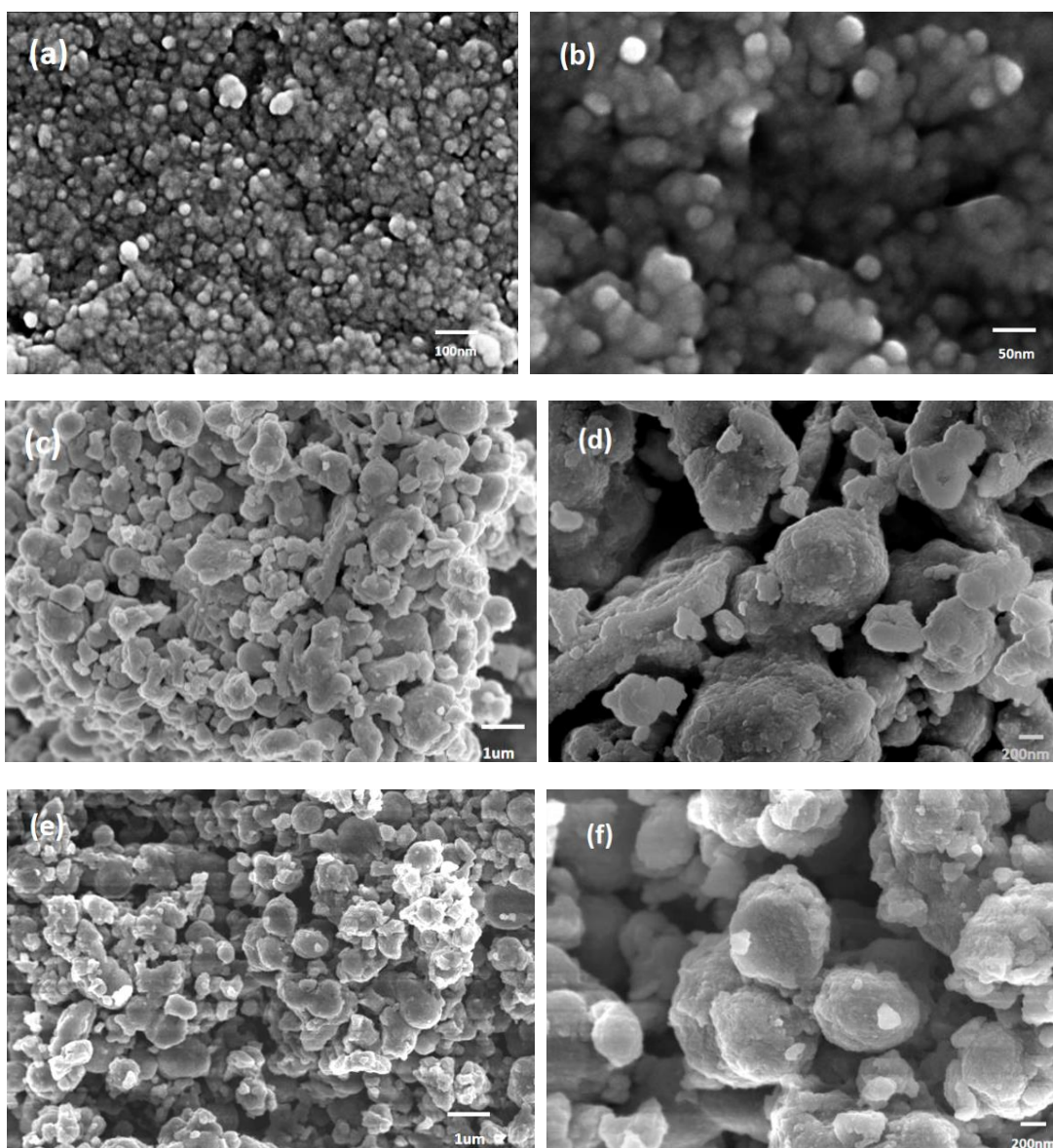
图 1 不同氧化镧掺杂量制得二氧化锡粉体的 XRD 图谱
Figure 1 XRD patterns of powders prepared with mass ratios of La_2O_3 to $(\text{SnO}_2+\text{La}_2\text{O}_3)$

3.2 样品的 SEM 与 EDS 分析

采用 SEM 对产物进行观察, 考察样品的形貌。不同镧掺杂率制备的 SnO_2 样品的 SEM 如图 2 所示。由图 2 可见, 掺杂后的二氧化锡粉体均为类似于球状的固体颗粒。图 2(a)和图 2(b)为掺杂量为 1%, 颗粒的粒径直径分布在 20nm 至 200nm 之间, 颗粒分布比较均匀, 有团聚现象, 表面光滑。图 2(c)和图 2(d)为掺杂量为 3%, 颗粒的粒径直径分布在 200nm 至 1500nm 之间, 颗粒粒径尺寸差异较大, 有团聚趋势, 表面较为光滑。图 2(e)和图 2(f)为掺杂量为 5%, 颗粒的粒径直径分布在 200nm 至 1500nm 之间, 颗粒之间的分散性较好,

表面较为光滑, 附着些许小颗粒。图 2(g)和图 2(h)为掺杂量为 7%, 颗粒的粒径直径分布在 300nm 至 2000nm 之间, 颗粒之间团聚现象严重, 表面粗糙。图 2(i)和图 2(j)为掺杂量为 9%, 颗粒的粒径直径分布在 50nm 至 300nm 之间, 颗粒之间团聚特别严重。

图 3 是 5%氧化镧掺杂量制得的二氧化锡粉体的 EDS 能谱, 由图可见, 图谱中只显示了 Sn、O 和 La 的峰, 并无其他峰出现, 说明 La 已经成功地掺入二氧化锡中, 且制备镧掺杂二氧化锡的过程中并无其他杂质的引入。



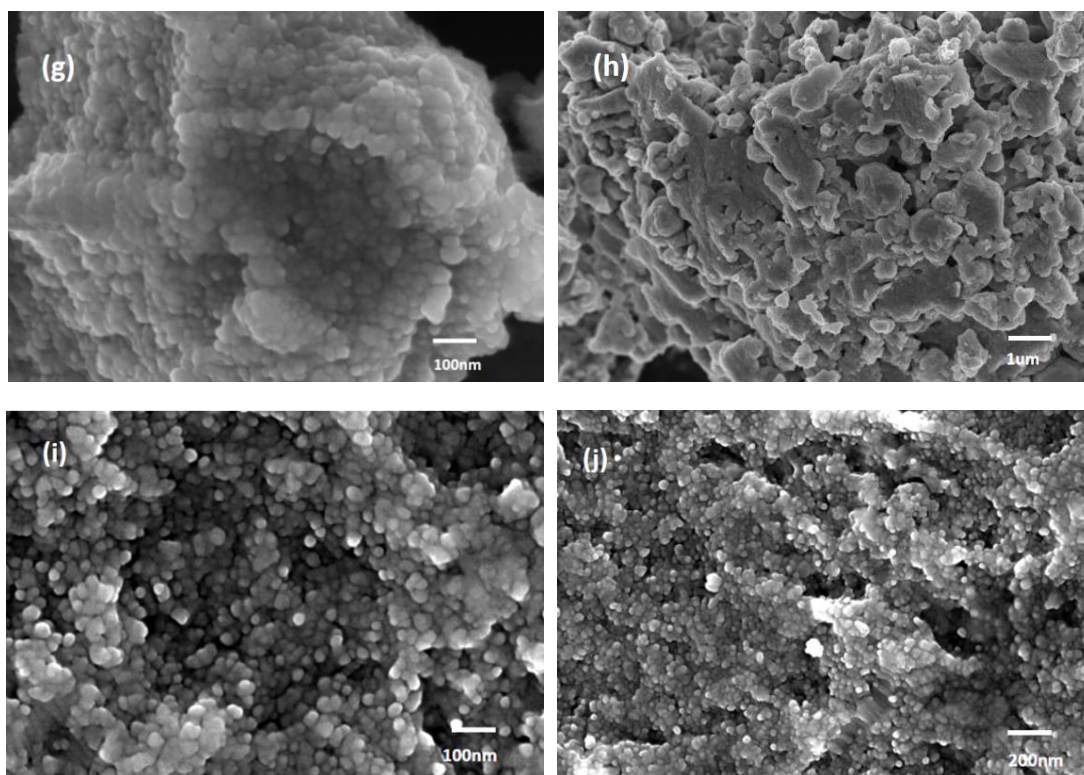


图 2 不同氧化镧掺杂量制得二氧化锡粉体的 SEM 图。(a), (b)是镧掺杂量为 1% 的 SEM 图; (c), (d)是镧掺杂量为 3% 的 SEM 图; (e), (f)是镧掺杂为 5% 的 SEM 图; (g), (h)是镧掺杂为 7% 的 SEM 图; (i), (j)是镧掺杂为 9% 的 SEM 图。

Figure 2 SEM patterns of powders prepared with mass ratios of La_2O_3 to $(\text{SnO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3)$. (a) and (b) are SEM images of lanthanum doping with 1%; (c) and (d) are SEM images of lanthanum doping at 3%; (e) and (f) are SEM images with lanthanum doping of 5%; (g) and (h) are SEM images of lanthanum doping at 7%; (i), (j) are SEM plots of lanthanum doping at 9%

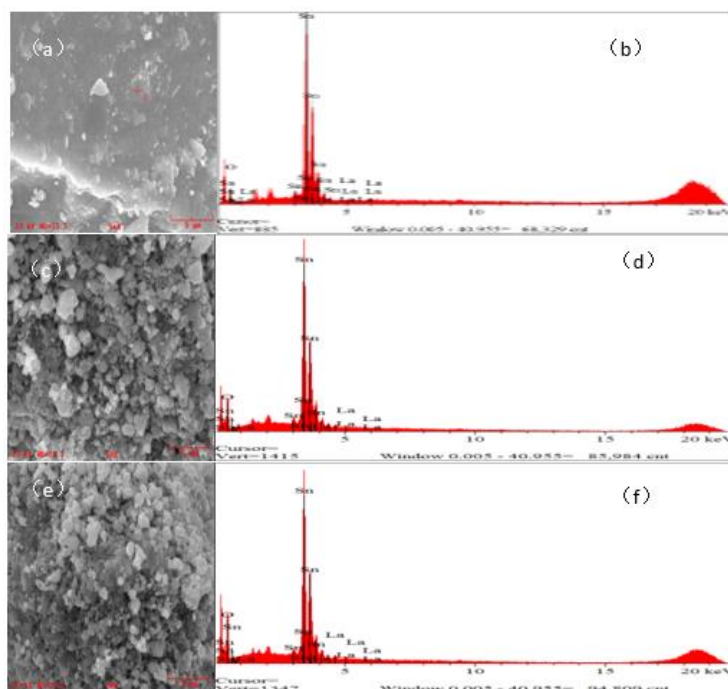


图 3 不同氧化镧掺杂量制得二氧化锡粉体的 EDS 能谱

Figure 3 EDS patterns of powders prepared with mass ratios of La_2O_3 to $(\text{SnO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3)$

3.3 样品的红外光谱与紫外-可见漫反射光谱分析

图 4 为镧掺杂量为 5% 时二氧化锡粉体的红外光谱图, 由图 4 可见, 3608.3cm^{-1} 左右的吸收峰是 SnO_2 样品表面羟基团 O-H 的伸缩振动峰, 1603.9cm^{-1} 处是 SnO_2 样品中吸附水的 H-O-H 的弯曲振动峰[23]; 679.4cm^{-1} 附近出现的尖锐吸收峰是归属于 Sn-O 的伸缩振动[24]。

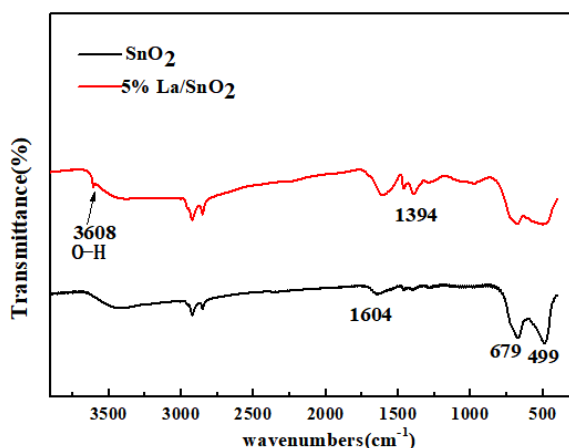


图 4 5% 镧掺杂二氧化锡粉体的红外光谱图

Figure 4 Infrared spectrum of 5% lanthanum doped tin dioxide powder

图 5(a) 为不同镧掺杂量的二氧化锡样品的紫外-可见吸收光谱。由图可知, 在 300nm 以下波长有吸收峰可能是材料中特定电子跃迁引起的。镧掺杂改变了 SnO_2 的电子结构, 导致在紫外远程区域发生电子跃迁。在图 5b 所示, 掺杂不同比例镧的二氧化锡带隙宽度都略有减小, 通过将线性部分外推到 $(Ah\nu)^2$ 来计算带隙宽度[25], 可见在 5% 的镧掺杂下, 带隙宽度减小到 3.2 eV。

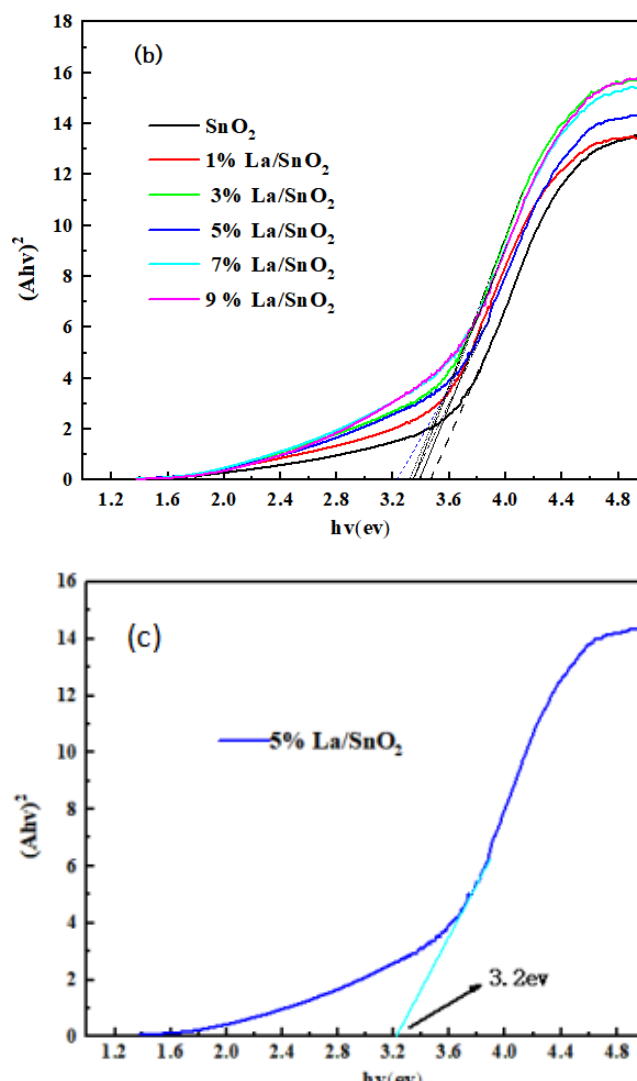
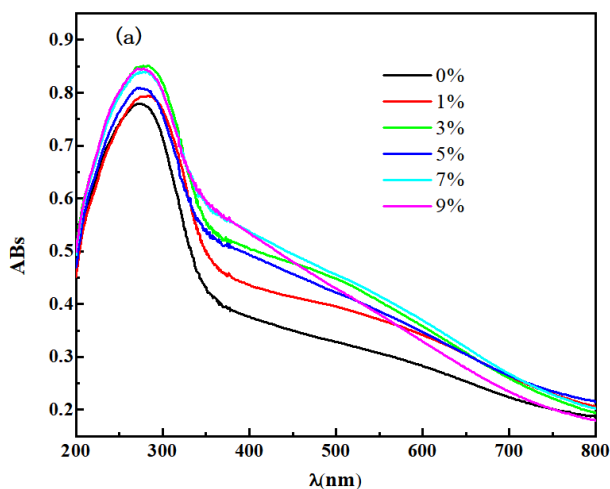


图 5 不同样品的(a) 紫外-可见漫反射谱图; (b) 禁带宽度示意图; (c) 5%La/SnO₂ 禁带宽度示意图

Figure 5 (a) UV-VIS diffuse reflectance spectra of different samples; (b) Schematic diagram of bandgap width; (c) Diagram of 5%La/SnO₂ bandgap

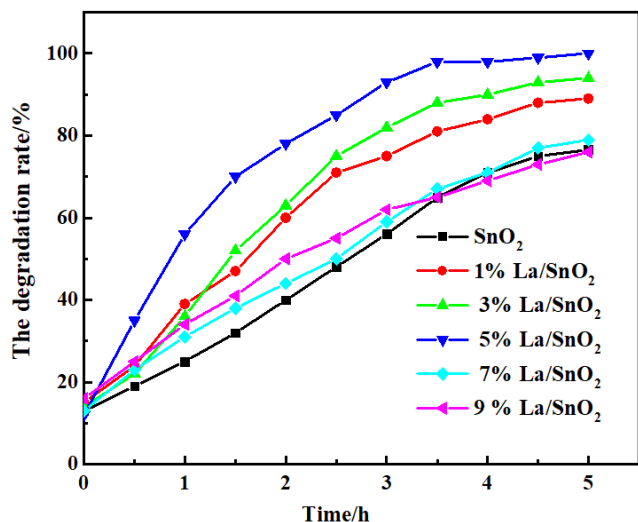
3.4 不同条件对光催化性能的影响分析

图 6(a) 为不同镧掺杂量的催化剂在紫外光下对罗丹明 B 的降解率图, 由图 6(a) 可见, 经一定量的氧化镧掺杂之后的二氧化锡较未掺杂之前的二氧化锡对罗丹明 B 的降解率更高, 且镧掺杂后的催化剂对罗丹明 B 的降解率均为先增长后趋于平缓。相同条件时紫外光下, 镧掺杂量为 5% 时对罗丹明 B 的降解率增长的最快, 在 3.5h 时, 降解率已达到 98%, 如图 6(e) 不同镧掺杂下的反应动力学曲线也可以看出, 当镧的掺杂量为 5% 时, $k=1.0287\text{h}^{-1}$, 远高于其它催化剂。

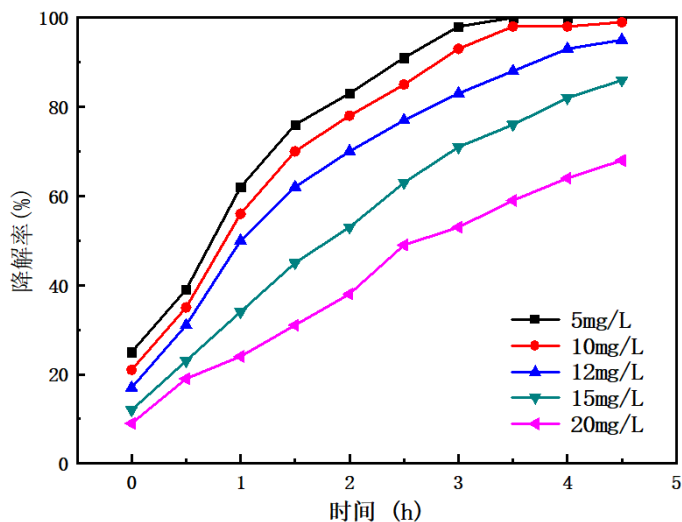
图 6(b)为罗丹明 B 初始浓度不同时光催化剂对罗丹明 B 的降解率图, 设置罗丹明 B 的初始浓度分别为 5mg/L、10mg/L、12mg/L、15mg/L、20mg/L。催化剂用量均为 20mg 镧掺杂量为 5% 的二氧化锡粉体。由图 6(b)可见, 随着罗丹明 B 初始浓度从 5mg/L 增加至 20mg/L, 降解速率越来越小。相同条件下, 20mg 镧掺杂量为 5% 的二氧化锡粉体降解 100mL 5mg/L 的罗丹明 B, 3.5h 时, 降解率达到 100%。图 6(c)为催化剂投加量不同时对罗丹明 B 的降解率图, 设置催化剂投加量分别为 20mg、40mg、60mg、80mg、100mg, 催化剂均为镧掺杂量为 5% 的二氧化锡粉体, 降解的罗丹明 B 浓度为 10mg/L。由图 6(c)中可以看出, 催化剂投加量为 80mg 时, 降解 10mg/L 的罗丹明 B 的效果最好, 在 2h 时降

解率就达到 100%。由图 6(c)不同催化剂含量的反应动力学可以看出, 20mg、40mg、60mg、80mg、100mg 的 k 值分别是 (1.02871h^{-1} 、 1.12464h^{-1} 、 1.12895h^{-1} 、 1.15465h^{-1} 、 0.75903h^{-1})。

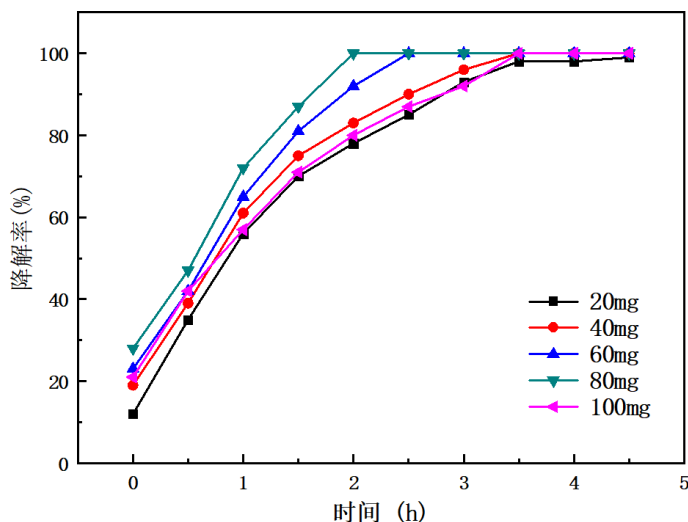
由图 6(c)中可见, 并非催化剂的含量越高越好。当催化剂的量增多时, 降解速率增加, 这可能是因为更多的催化剂可以提供更多的反应位点来促进反应的进行, 因此会提升反应速率。而当催化剂过多则会导致反应位点的过度占用, 反应物分子与催化剂之间的竞争变得更加激烈, 反应速率受到限制, 因此速率降低。综上所述实验可以得出, 降解罗丹明 B 浓度为 10mg/L 时, 投加催化剂的量为 80mg 最为合理。



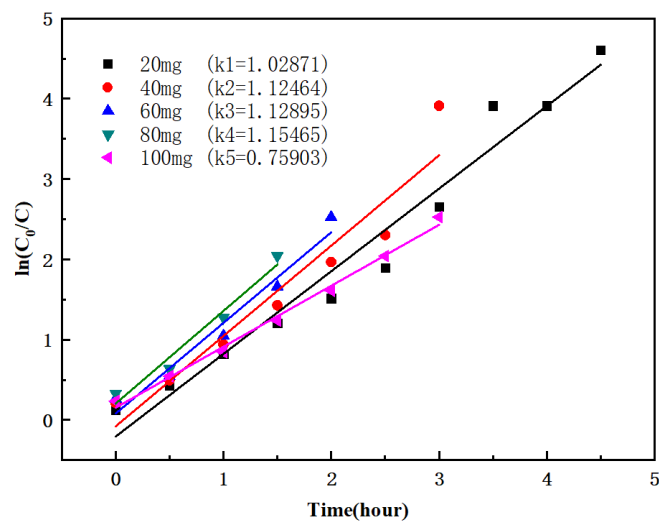
(a)



(b)



(c)



(d)

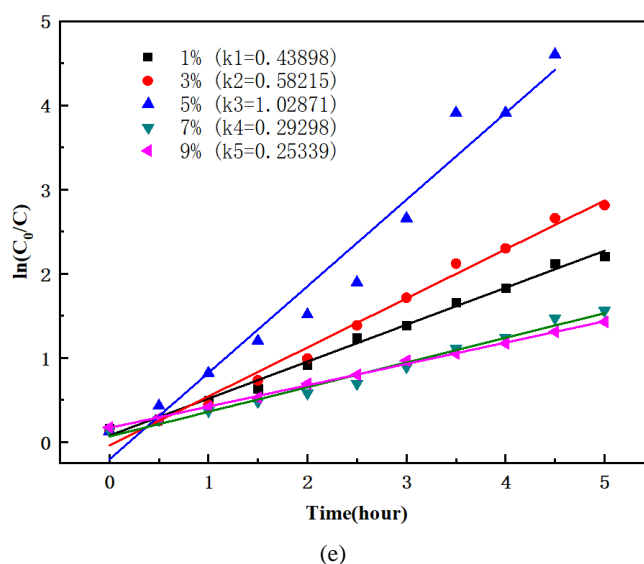


图 6 不同条件下对催化剂光催化性能的影响。(a) 不同镧掺杂量的催化剂在紫外光下对罗丹明 B 降解的影响；(b) 罗丹明初始浓度不同对其降解率的影响；(c) 催化剂投加量对罗丹明 B 降解率的影响；(d) 不同催化剂含量的反应动力学曲线；(e) 不同镧掺杂下的反应动力学曲线

Figure 6 Effect of different conditions on the photocatalytic performance of the catalyst. (a) The effect of catalysts with different lanthanum doping on rhodamine B degradation under UV light; (b) The effect of different initial concentrations of rhodamine B on its degradation rate; (c) The effect of catalyst dosage on the degradation rate of rhodamine B; (d) Reaction kinetics curves of different catalyst contents; (e) Reaction kinetics curves with different lanthanum doping

4 结论

采用溶剂热法成功制备了镧掺杂的二氧化锡。通过 XRD、SEM、FT-IR 和 UV-vis 对样品进行了表征，分析了不同镧掺杂量二氧化锡的形貌、结构，结果表明都形成了单一四方晶相的二氧化锡；利用罗丹明模拟废水，研究了不同初始浓度、用量、时间对其光催化性能的影响，氧化镧的掺杂可以提高二氧化锡的光催化性能，当掺杂量为 5% 时，效果最好，即 20mg 镧掺杂量 5% 的二氧化锡粉体降解 100mL 5mg/L 的罗丹明 B，3.5h 时，降解率达到 100%。

参考文献

- [1] 思川, 冯启明. 我国水体污染的现状及防治对策[J]. 中国资源综合利用, 2008, 26(5): 31-34.
- [2] L. C. Fu, C. D. Shuang, F. Q. Liu et al. Rapid removal of copper with magnetic poly-acrylic weak acid resin: quantitative role of bead radius on exchange [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 272: 102-111.
- [3] B. Li, Y. C. Dong, C. Zou, et al. Iron(III)-alginate fiber complex as a highly effective and stable heterogeneous fenton

photo catalyst for mineralization of organic dye [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53: 4199-4206.

- [4] J. Y. Lin, C. Y. Tang, W. Y. Ye, et al. Unraveling flux behavior of superhydrophilic loose nanofiltration membranes during textile wastewater treatment [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 493: 690-702.
- [5] R. D. G. Franca, A. Vieira, A. M. T. Mata, et al. Effect of an azo dye on the performance of an aerobic granular sludge sequencing batch reactor treating a simulated textile wastewater [J]. Water Research, 2015, 85: 327-336.
- [6] 刘振声. 关于有机污染废水中对光催化氧化技术的应用分析研究 [J]. 科技风, 2010(21): 251.
- [7] G. Kiruthiga, K. S. Rajni, N. Geethanjali, et al. SnO₂: Investigation of optical, structural, and electrical properties of transparent conductive oxide thin films prepared by nebulized spray pyrolysis for photovoltaic applications [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2022, 145: 109968.
- [8] A. Svane, E. Antoncik. Electric structures and 121 Sb isomer shifts of covalent crystals containing Sb as a component [J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1987, 20(18): 2683-2703.
- [9] K. Anandan, V. Rajendran. Influence of dopant concentrations (Mn=1, 2 and 3mol%) on the structural, magnetic and optical properties and photocatalytic activities of SnO₂ nanoparticles synthesized via the simple precipitation process [J]. Superlattices & Microstruc., 2015, 85(1): 185-197.

- [10] F. Hunglow, D. A. Ramirez, G. R. Peterson, et al. Development of a carbon-supported Sn-SnO₂ photocatalyst by a new hybridized sol-gel/dextran approach [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(25): 21019-21025.
- [11] H. S. Hong-Syun Lin, L. Y. Lin. Improving Visible-light Responses and Electric Conductivities by Incorporating Sb₂S₃ and Reduced Graphene Oxide in a WO₃ Nanoplate Array for Photoelectrochemical Water Oxidation [J]. *Electrochimica Acta* 2017, 252 (2017): 235-244.
- [12] 邵长旺, 周国伟, 宋宏斌, 等. 纳米钛白粉的制备及其应用进展 [J]. *材料导报*, 2012, (S1): 70-73.
- [13] 杨远界. SnO₂/ZnO 的能带调控及其光催化性能研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2017.
- [14] 董国艳. 二氧化钛光催化剂的改性及可见光光催化性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [15] X. Wang, Z. Li, Y. Wen, et al. The photocatalytic performance study of La doping AgNbO₃ by electronic structure and the carrier lifetime [J]. *Journal of Solid-State Chemistry*, 2023, 328: 124371.
- [16] 廖润华, 王静, 陈忠艳, 等. 锡基氧化物在光催化应用中的研究进展[J]. *中国陶瓷*, 2020, (2): 7-13.
- [17] 廖润华, 肖林锋, 余曜翀, 等. 溶剂热法制备 F 掺杂 SnO₂ 光催化材料及其性能研究[J]. *中国陶瓷*. 2022, 58(05): 27-34.
- [18] Y. Z. Wang, T. T. Su, H. Y. Chen, et al. Synthesis of hollow SnO₂ microspheres and its enhanced photocatalytic properties [J]. *Materials Letters*, 2014, 137: 241-244.
- [19] M. Arif, M. Z. U Shah, S. A. Ahmad, et al. High photocatalytic performance of copper-doped SnO₂ nanoparticles in degradation of Rhodamine B dye [J]. *Optical materials*, 2022. 134: 113135.
- [20] S. Aejitha, G. Dhanraj, T. Govindaraj. Effect of La-doping on NiO photocatalyst for enhancing photocatalytic degradation performance under visible light irradiation: DFT calculations and degradation mechanism [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 156: 111172.
- [21] 刘锐, 赵建国, 潘启亮, 等. 水热法合成 F 掺杂 SnO₂/石墨烯复合材料及其光催化性能研究 [J]. *山西大同大学学报 (自然科学版)*, 2019, 35(4): 6-8.
- [22] L. Xiao, R. Liao, S. Yang, et al. Facile Fabrication of F-doped SnO₂ Nanomaterials for Improved Photocatalytic Activity [J]. *Coatings* 2022, 12, 795.
- [23] L. Sang. Preparation of metal or nonmetal doped TiO₂ nanotubes and their characteristics [D]. Master Degree thesis, Hefei University of Technology, Anhui Province, 2009.
- [24] B. Zhang, Y. Tian, J. X. Zhang, et al. The characterization of fluorine doped tin oxide films by Fourier Transformation Infrared spectrum [J]. *Materials Letters*, 2010, 64, 2707-2709.
- [25] 梁兴昆. 改性二氧化锡光催化复合抗菌材料的制备及抗菌机理研究 [D], 云南: 昆明理工大学, 2023.