

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。



天津汉沽基地 TIANJIN HANGU



宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI



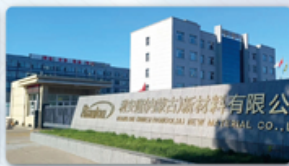
浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN



河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI



广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI



内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG



辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

全球认证



美国

FDA



欧盟

10/2011/EU



日本

JCI



全线产品

REACH

全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。



36/50

全球化工50强



30/57

TFS 57家



09/10

全球涂料10强

天津利安隆新材料股份有限公司

地址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层 邮编:300384

电话:022-83718769

邮箱:market@rianlon.com

公司网址:www.rianlon.com



综述

Sn₃O₄ 基光催化纳米材料研究进展：改性及应用

席阳, 徐子易, 宋泽文, 周海骏*

(江苏科技大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212100)

摘要: 目前, 在治理环境污染等领域, 光催化被认为是最有潜力的污水处理技术之一。Sn₃O₄ 因其绿色环保、储量丰富等特点而备受瞩目, 且其是具有合适的禁带宽度 (2.5~2.8 eV)、层状结构、Sn²⁺/Sn⁴⁺ 等多种价态的 *n* 型半导体, 有望成为潜在的新型可见光催化材料。然而, 单相 Sn₃O₄ 的光生载流子难分离、光能利用效率低、光催化活性及稳定性较差。该文简单介绍了 Sn₃O₄ 的结构、合成方法 (包括碳热法、蒸发法、退火法和溶剂热法) 及其光催化机理; 重点总结了 Sn₃O₄ 基纳米材料的性能调控, 如形貌调控、贵金属沉积、元素掺杂及异质结的构建; 概括了 Sn₃O₄ 基纳米材料在污水降解处理、光解水制氢、气体传感器、锂离子电池电极方面的应用; 最后, 提出了 Sn₃O₄ 基纳米材料存在的问题, 并对其研究前景和发展方向进行了展望。

关键词: 光催化; Sn₃O₄; 纳米材料; 半导体; 光解制氢; 气体传感器

中图分类号: X703; O643.36; O644.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 08-1706-10

Research progress on Sn₃O₄-based photocatalytic nanomaterials: Modification and application

XI Yang, XU Ziyi, SONG Zewen, ZHOU Haijun*

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212100, Jiangsu, China)

Abstract: Currently, photocatalysis is widely regarded as one of the most promising technologies for wastewater treatment in environmental pollution and related fields. Sn₃O₄ has attracted much attention due to its environmental friendliness as well as abundant reserves, and are expected to be a potential new visible photocatalytic material because of the fact that it is *n*-type semiconductors with suitable forbidden bandwidths (2.5~2.8 eV), layered structures, and multiple valence states such as Sn²⁺/Sn⁴⁺. However, single-phase Sn₃O₄ shows difficulty in separation of photogenerated carriers, low light energy utilization efficiency, and poor photocatalytic activity and stability. In this review, the structure and synthesis methods of Sn₃O₄, including carbothermal, evaporation, annealing, and solvent-thermal methods, as well as its photocatalytic mechanism were briefly introduced, with the emphasis on the property modulation, such as morphology control, precious metal deposition, doping and heterojunction construction. The applications of Sn₃O₄-based nanomaterials in the treatment of wastewater degradation, hydrogen production by photolysis, gas sensors, lithium-ion battery electrodes were then outlined. Finally, the existing problems, the research prospect and the development directions were discussed.

Key words: photocatalysis; Sn₃O₄; nanomaterials; semiconductor; photolysis of hydrogen; gas sensors

能源短缺、环境污染和生态破坏已成为世界各国面临的紧迫危机。1972 年, FUJISHIMA 等^[1] 发表了关于在紫外光源的照射下, TiO₂ 单晶电极光电催化分解水的论文。作为一种新型的环境净化技术,

光催化体系在太阳光的照射下, 将太阳能转化为化学能, 从而为人类提供清洁能源。然而, 光催化技术普遍面临两大挑战: 一是电子-空穴对复合率高^[2]; 二是光吸收范围窄。因此, 可通过一些手段, 如掺

收稿日期: 2024-07-06; 定用日期: 2024-08-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240544

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51903111)

作者简介: 席阳 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: xy70625@163.com。联系人: 周海骏 (1974—), 男, 教授, E-mail: zhjx@163.com。

杂、复合等对半导体光催化材料进行改性, 使材料对光的吸收范围扩大、对光的吸收能力提高、减小电子-空穴对的复合率, 促进光生载流子向材料表面的迁移、改善材料中分子的扩散, 以便反应顺利地发生和增大材料的结晶度, 使量子效率得以增大等, 从而提高材料的光催化性能^[3]。

锡氧化物是近年来备受关注的一类新型半导体材料。其中, Sn_3O_4 是热力学稳定、环境无毒、储量丰富、光电性质优良的层状金属氧化物, 其禁带宽度 (2.5~2.8 eV)、能带结构符合电解水制氢的电势需求, 导带电势远低于水的还原电势^[4], 因此, Sn_3O_4 是一种潜在的可见光催化材料。HE 等^[5]率先报道了 Sn_3O_4 在可见光催化领域的应用。研究表明, 该类材料具有较好的可见光催化活性及稳定性。但单相 Sn_3O_4 材料面临着光生电子-空穴分离效率低和催化反应动力学不够理想的问题。目前, 主要采用形貌调控、贵金属离子沉积、掺杂、构筑异质结等手段来提升材料的光催化活性。

本文将从 Sn_3O_4 的结构、制备方法、催化机理、改性手段以及在不同领域的应用进行综述, 并进行展望, 以期能制备出性能优异的 Sn_3O_4 基纳米材料, 概述图如图 1 所示。

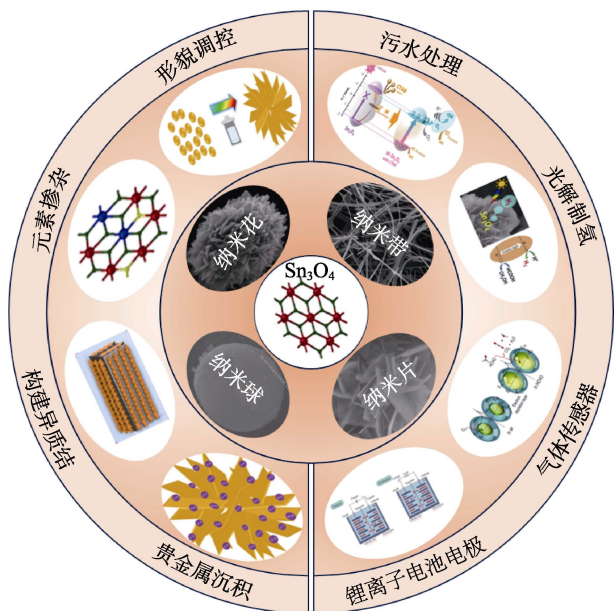


图 1 本综述所涵盖主题的概述图

Fig. 1 Overview map of the topics covered in this review

1 Sn_3O_4 的结构与合成方法

1.1 Sn_3O_4 的晶体结构

Sn_3O_4 的结构首次是由 LAWSON^[6]于 1967 年发表在《Nature》上。在近几十年的发展中, SnO 和 SnO_2 作为传感器的原材料^[7]、催化剂^[8]、透明导体

材料^[9]以及超导体材料^[10]而引起了广泛的关注。在金红石相 SnO_2 中, 化学键长度相等的 6 个氧离子进行配位, 形成 Sn^{4+} ; 而在亚稳态的 SnO 中, 4 个氧离子进行非对称配位形成 Sn^{2+} ^[11]。在 O_2 充足的情况下, SnO 容易与 O_2 发生反应生成 SnO_2 ; 而在 573 K 或更高的温度时, SnO 则会分解, 生成 Sn 金属、 SnO_2 氧化物和中间氧化物, 中间氧化物中含有 Sn^{2+} 和 Sn^{4+} ; 此外, SnO_2 具有能够使较多的氧空位被保留的结构, 对其进行还原反应, 得到的氧化物产物含有 Sn^{2+} ^[12]。目前, 在 Sn-O 相图中, 仅 Sn_3O_4 具有热力学稳定性, Sn_3O_4 的 A 相稳定、B 相不稳定(图 2)。 SnO_6 八面体与扭曲的 SnO 在层间交替堆积, 形成层状晶态结构 Sn_3O_4 ^[11]。通过理论模拟, RAMESH 等^[13]发现, Sn^{2+} 与 Sn^{4+} 共存于 Sn_3O_4 中, 并形成了良好的能带结构, 其禁带宽度与可见光光谱完美匹配。

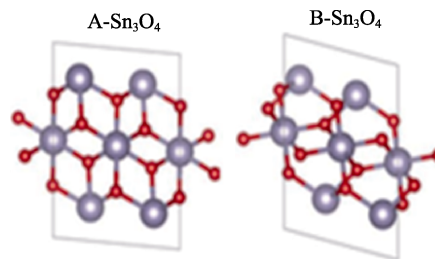


图 2 A- Sn_3O_4 和 B- Sn_3O_4 的晶体结构^[11]

Fig. 2 Crystal structures of A- Sn_3O_4 and B- Sn_3O_4 ^[11]

1.2 Sn_3O_4 的合成

根据文献报道^[6,14-18], Sn_3O_4 的合成方法可分为两类: 一类是包含碳热法、蒸发法和退火法的固相合成法; 另一类是液相合成法——水热法, 其主要优缺点如表 1 所示。

退火法是获得 Sn_3O_4 的最原始方法。LAWSON^[6]采用退火法, 在 N_2 保护下加热 SnO 粉末, 成功制得了 Sn_3O_4 材料, 并获得了 Sn_3O_4 相关的结构特征。BERENGUE 等^[12]利用碳热法制备了 Sn_3O_4 , 并对 Sn_3O_4 纳米带的光学性质进行了研究, 测得 Sn_3O_4 的禁带宽度为 2.9 eV。DAMASCHIO 等^[14]采用碳热法合成了 Sn_3O_4 纳米线, 发现其禁带宽度在 2.7 eV 左右; 对材料进行退火处理后发现, 材料在 <400 °C 含氧条件下可以稳定存在。SUMAN 等^[17]运用碳热法合成了 Sn_3O_4 纳米线, 研究了 Sn_3O_4 、 SnO 及 SnO_2 的气敏性能, 结果表明, Sn_3O_4 对 NO_2 气体具有高度的气敏性, 在高性能芯片领域具有深远的应用前景。蒸发法是指在某种气氛中高温加热蒸发源, 产物在衬底沉积, 并生长为材料^[15]。DAI 等^[18]以 SnO 及 SnO_2 为蒸发源、高温加热, 成功获得微米级的 Sn_3O_4 圆盘。

表 1 Sn_3O_4 的合成方法比较
Table 1 Comparison of synthesis methods for Sn_3O_4

合成方法	优点	缺点	参考文献	
固相合成法	退火法	操作相对简单、成本较低、适合大规模生产	反应速率慢、实验条件苛刻、产物纯度低	[6]
	碳热法	产物纯度高、原料易得	高温、能耗高、成本高	[14]
	蒸发法	产物纯度高、可控性强	高温、能耗较大、操作复杂	[15]
液相合成法	水热法	粒径均一、形貌可控、无团聚	高温、消耗大量溶剂	[16]

相比之下, 液态合成法如水热法, 更方便、安全、可控。HE 等^[5]采用水热法合成了由纳米片自组装的花状纳米 Sn_3O_4 , 并研究了其对甲基橙 (MO) 的降解。结果表明, 花状纳米 Sn_3O_4 的降解效率高, 光催化性能良好。MANIKANDAN 等^[4]以 SnF_2 和 NaOH 为原料, 通过水热合成法制备了花状纳米 Sn_3O_4 , 用于与 Pt 共催化光解水制氢。在可见光下, 制氢速率可达 $5 \mu\text{mol/h}$; 在紫外-可见光照射下, 制氢速率可增至 $40 \mu\text{mol/h}$ 。LI 等^[19]和 LIU 等^[20]先后利用水热法, 成功制备了花状纳米 Sn_3O_4 , 并应用于乙醇气体的检测, 在较低温度 ($190 \text{ }^\circ\text{C}$) 下, 检测灵敏度高于 SnO_2 。

2 Sn_3O_4 的光催化机理

作为典型的 n 型半导体材料, Sn_3O_4 具有间接带隙^[21], 当入射光的能量 ($h\nu$, 其中, h 为普朗克常量, J/s ; ν 为光的频率, Hz) 与 Sn_3O_4 的禁带宽度 (E_g) 相等或者比其更大时, 价带 (VB) 上的电子 (e^-) 获得足够的能量得以激发, 这些受到激发的 e^- 会向相应的导带 (CB) 位置跃迁, 并在原来的位置形成空穴 (h^+), 从而形成活性较高的光生电子-空穴对^[22], 如图 3a 所示。引入适当的电子受体或缺陷, 促进光生空穴-电子对的分离, 这些分离的空穴和电子会向材料表面不同位点迁移, 提高了光催化剂的性能, 由于电子有很强的还原性, 因此, 光生空穴具备强氧化性的特点^[23], 利用光生载流子对 Sn_3O_4 表面的水进行氧化, 生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 并与其进行还原, 形成超氧阴离子自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)^[24]。这些电子的存在使得 Sn_3O_4 表面能够有效降解有机物, 从而提高其对有机物的降解效率。

Sn_3O_4 的能带边缘结构如图 3b 所示。在计算中, 使用 1 个额外的阳离子-电子耦合因子来表征它们。由于每个分子单位有 2 个电子耦合因子, 可以计算出每个分子单位的带隙宽度约为 2.5 eV 。在 SnO_2 中, 阳离子都是 Sn^{4+} , 使得带隙很宽。然而, 在 Sn_3O_4 中, Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 共存, 这是窄带隙的原因, 较窄的带隙使 Sn_3O_4 具有一定的可见光响应能力^[4], 合理的禁带宽度、可见光区域对光生电子-空穴的有效分离, 是提

高 Sn_3O_4 光催化活性的有效途径。

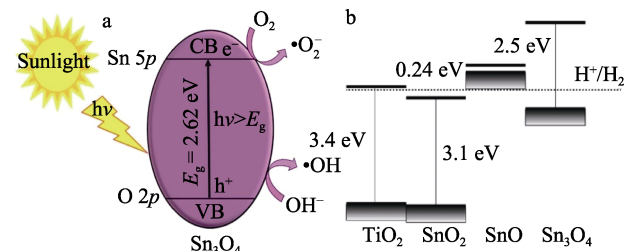


图 3 Sn_3O_4 半导体光催化机理示意图 (a)^[25]; 金红石相 TiO_2 、 SnO_2 、 SnO 和 Sn_3O_4 能带结构比较 (b)^[4]
Fig. 3 Schematic diagram of photocatalytic mechanism of Sn_3O_4 semiconductor (a)^[25]; Comparison of energy band structures of rutile phases TiO_2 , SnO_2 , SnO and Sn_3O_4 (b)^[4]

3 Sn_3O_4 的性能调控

近年来, 关于扩大光催化材料对光的吸收范围、降低电子-空穴对的复合率以及进一步提升其光催化性能的研究已取得了较大的进展, 主要包括形貌调控、元素掺杂、贵金属沉积、构建异质结等^[26-30]。

3.1 形貌的调控

由于半导体材料的形貌、粒径等的不同, 其物化特性也存在差异, 因此, 调控其比表面积、暴露面等因素, 通常会对其光催化活性产生较大的影响。颗粒尺寸在纳米尺度范围内, 能够增大其带隙, 增强光生电子、空穴的催化作用, 从而增强其光催化活性^[31]。通过控制前驱体种类、反应条件等因素, 能够制备出形貌各异、结构稳定的 Sn_3O_4 , 例如: 纳米带^[14,32]、纳米球^[25]和纳米片^[5,22,33]等 (图 4)。

HE 等^[5]采用无模板溶剂热法, 制备了具有花状纳米三维结构的 Sn_3O_4 。结果表明, 该异价材料的带隙为 2.65 eV , 具有合适的导带和价带位置。 Sn_3O_4 在可见光照射下, 对 MO 和 4-苯酚的降解表现出优异的光催化性能, 稳定性好且可重复使用。DAMASCHIO 等^[4]采用碳热还原法, 在炉管的 2 个不同区域制备出具有纳米带形貌的 Sn_3O_4 和 SnO , 提出了 SnO 通过自催化剂的气-液-固机制生长, 而 Sn_3O_4 纳米带通过气-固机制生长。结果表明, Sn_3O_4 在室温 $\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持恒重, 说明即使在 O_2 气氛中, Sn_3O_4 也是稳定

的材料。BALGUDE 等^[25]以二水合氯化亚锡和六水合琥珀酸二钠为原料, 通过水热法成功合成了微球状 Sn_3O_4 纳米材料, 其对苯酚的降解和 H_2 的生成具有增强的光催化活性。

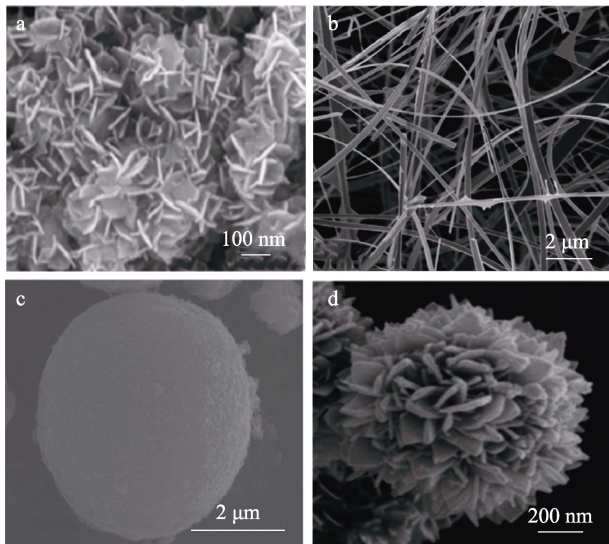


图 4 Sn_3O_4 的纳米片 (a)^[22]、纳米带 (b)^[14]、微球 (c)^[25]、花状纳米结构 (d)^[5] 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of nanosheets (a)^[22], nanoribbons (b)^[14], microspheres (c)^[25], flower-like nanostructures (d)^[5] of Sn_3O_4

3.2 贵金属沉积

将贵金属负载于半导体材料上, 可调控其表面特性、增强其光催化活性。在半导体上沉积具有等离激元共振性质的贵金属, 如 Au、Ag, 当其表面自由电子的共振频率与激发光的共振频率相匹配时, 引起局域表面等离子共振效应^[34]。为提高太阳光的利用率, 对不同形貌的贵金属纳米颗粒的局域表面等离子共振效应进行研究^[35]。

LI 等^[36]采用超声分散和煅烧法, 制备了全固态 $\text{NaNbO}_3\text{-Au-Sn}_3\text{O}_4$ 纳米复合光催化剂。Au 作为电子转移通道, 加速了光诱导电子的流动速率。该纳米复合光催化剂不仅可以提高太阳光的利用率, 还可以实现光致电子-空穴对的有效分离。BAHADORAN 等^[37]在 Sn_3O_4 纳米结构上沉积贵金属 Ag, 并在超支化聚吡咯上固定, 合成了具有 Sn_3O_4 三斜晶的层状纳米结构。该材料在较短的处理时间内具有较高的降解率, 对刚果红的降解表现出优异的催化活性, 而且具有良好的稳定性和循环使用性能, 5 次循环后的降解率仍保持在 98% 以上。TIAN 等^[33]通过一步水热与光还原相结合的方法成功合成了 $\text{Ag/Sn}_3\text{O}_4$ 的层叠结构 (图 5), 分层 Sn_3O_4 作为支架, 为 Ag 纳米粒子的负载提供了更大的比表面积, 也为电解质中的 H_2O_2 提供了更多的扩散路径。然而, 贵金属的沉积成本通常高昂, 限制了其推广及应用。

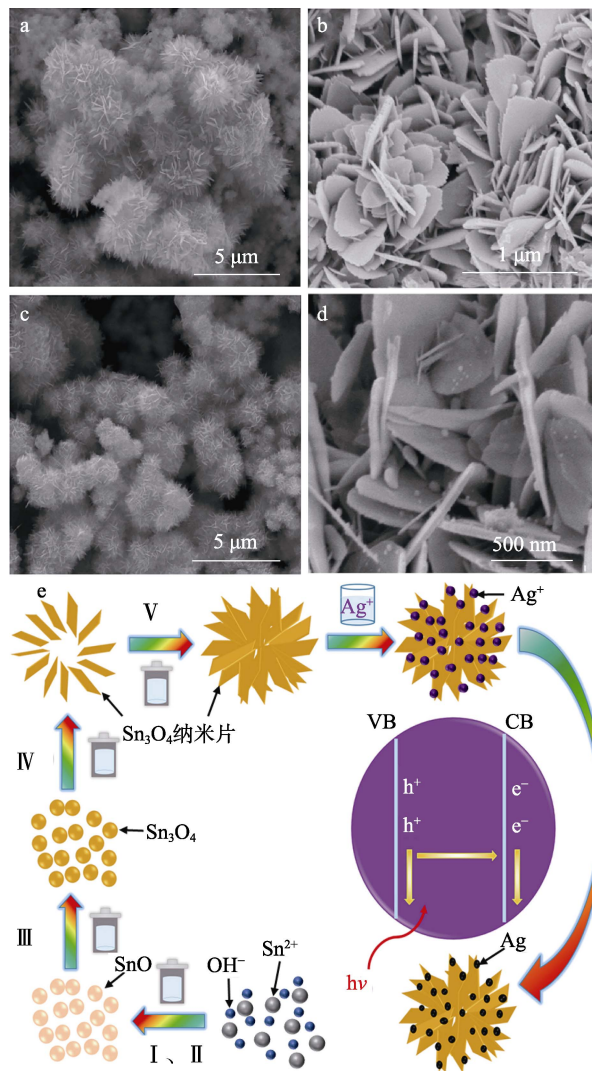


图 5 $\text{Ag/Sn}_3\text{O}_4$ 的 SEM 图 (a~d) 及其分层结构形成机理示意图 (e)^[33]

Fig. 5 SEM images (a~d) and schematic diagram of formation mechanism of layered structure (e) of $\text{Ag/Sn}_3\text{O}_4$ ^[33]

3.3 元素掺杂

元素掺杂分为金属掺杂和非金属掺杂。将杂质元素掺杂到催化体系中, 利用离子间的作用, 既能拓展材料的吸收范围, 又具有光生电子-空穴对的分离作用, 还能起到促进光生电子-空穴对复合的作用。

3.2.1 金属掺杂

金属掺杂是指通过物理或化学手段在晶体中引入金属离子, 即在晶体内部引入新的缺陷, 改变晶格构型或引入晶体内部没有的电荷, 影响光生载流子在晶体中的迁移与分布, 或者控制晶体的能带结构, 从而提高光催化活性。

LIU 等^[38]采用一锅水热法制备了铜掺杂的 Sn_3O_4 复合光催化剂。结果表明, 铜的加入极大地提高了氧空位的浓度和载流子的迁移效率, 从而提高了光催化活性。在可见光下的平均产氢量达到 $22.83 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 是 Sn_3O_4 的 4.5 倍, 且具有良好的稳定性。

FURUKAWA 等^[39]以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为结构导向剂, 采用溶剂热法用钨 (W) 修饰 Sn₃O₄, 成功地制备了 W-Sn₃O₄@CTAB 光催化剂。结果表明, W-Sn₃O₄@CTAB (0.03 g) 具有很好的光催化性能, 在可见光照射下, 40 min 内使质量浓度为 10 mg/L 的 MO 完全脱色, 这是由于光的吸收范围扩大, 促进了光生载流子在材料中的分离。

3.2.2 非金属掺杂

非金属掺杂可增大材料对光的吸收范围, 提高材料对大部分可见光乃至近红外波段太阳光的利用。BALGUDE 等^[40]采用水热法制备了 N 掺杂三斜 Sn₃O₄ (N-Sn₃O₄)。研究表明, N 成功地掺入到 Sn₃O₄ 的晶格中, 形成了三斜体系。随着 N 摩尔分数的增加, 带隙向可见光区偏移, 这是因为 N 掺杂到 Sn₃O₄ 中导致在 O 2p 价带上形成新的 N 2p 价带, 使价带变窄 (图 6a)。N 摩尔分数为 4% 的 N-Sn₃O₄ 具有最大的产氢速率和稳定的光催化活性。YU 等^[41]制备了硼 (B) 掺杂改性 Sn₃O₄ 微球, 该微球具有较强的光捕获能力, 能高效去除 Cr(VI) 和偶氮染料; 此外, B 掺杂的 Sn₃O₄ 光催化剂在同时去除酚类 (苯酚、双酚 A 和对氯酚) 和 Cr(VI) 方面表现出协同作用。

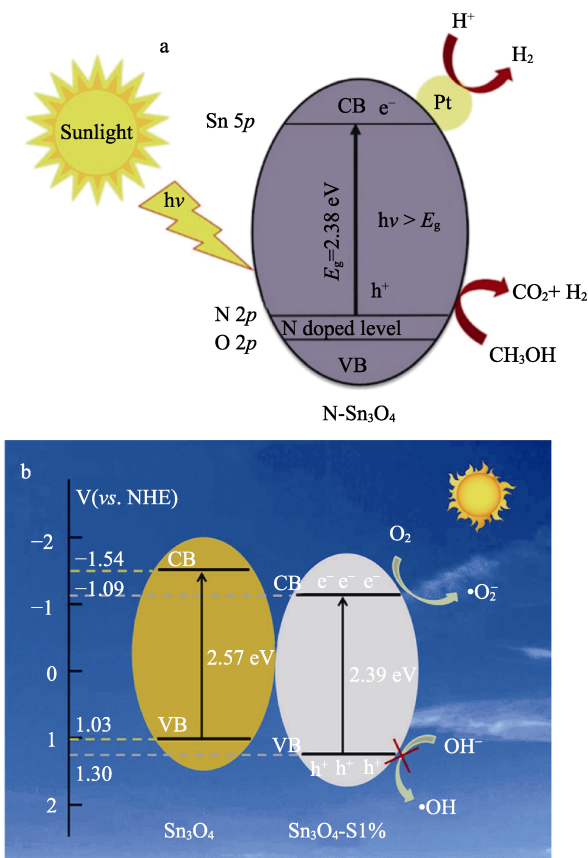


图 6 N-Sn₃O₄ 光催化机理 (a)^[40] 及原始 Sn₃O₄ 和 Sn₃O₄-S1% 的能带结构示意图 (b)^[42]

Fig. 6 Schematic diagram of N-Sn₃O₄ photocatalytic mechanism (a)^[40] and energy band structure of pristine Sn₃O₄ and Sn₃O₄-S1% (b)^[42]

近年来, S 掺杂在提高光催化性能方面得到了广泛的应用。ZHANG 等^[42]以 L-半胱氨酸为 S 源, 采用水热法合成了 S 掺杂 Sn₃O₄。结果表明, S 的掺入会逐渐破坏 Sn₃O₄ 的层次化花状结构。S 质量分数为 1% 的 S 掺杂 Sn₃O₄ (Sn₃O₄-S1%) 对 MO 和抗生素甲硝唑 (MTZ) 的光催化降解性能显著提高。在 Sn₃O₄ 的晶格上掺杂 S, 可以使能带变窄, 增强光吸附, 有利于分离载流子, 与原始 Sn₃O₄ 光催化剂相比, 产生优势的活性物质 ($\cdot\text{O}_2^-$), 从而增强了其对 MO/MTZ 的光催化活性 (图 6b)。

3.4 异质结的构建

目前, 常用的半导体光催化材料主要有单组分和多组分光催化材料。氧化还原性强和对光的吸收范围大这 2 个优点很难同时出现在单组分的光催化剂中^[43]。导带上的 e⁻ 易回到价带, 与产生的 h⁺ 复合, 降低了材料的光催化性能^[44]。通过构建异质结的方式, 一方面可以调节其能带, 拓宽其光谱响应范围; 另一方面, 可加快光生电子-空穴的分离与传输, 改变催化材料的氧化还原性能, 增强其稳定性^[45-46]。

近年来, SnFe₂O₄ (SFO) 纳米颗粒因其可见光活性、低成本、无毒、环保和磁性可回收等优点而受到了广泛关注^[47]。JIANG 等^[48]采用简单的超声辅助退火工艺, 将 Sn₃O₄ (SN) 和 SFO 复合, 制备了磁性可回收 SN/SFO 复合材料。SN/SFO-25% (25% 为 SFO 质量分数) 对环丙沙星具有最高的降解率; 此外, 优异的磁性使其在光催化反应后几乎可获得 100% 回收率, 避免了对环境的二次污染。

LYU 等^[49]通过物理研磨技术构建了 p-n 型聚苯胺 (PANI)/Sn₃O₄ 异质结。与 Sn₃O₄ 相比, PANI/Sn₃O₄ 复合材料具有更好的光催化性能和稳定性。PANI 的加入提高了复合材料的电荷分离效率和光催化活性, 并改善了 Sn₃O₄ 纳米片的团聚现象 (图 7)。PANI/Sn₃O₄-10% (10% 为 PANI 质量分数) 复合光催化剂对罗丹明 B 具有最好的光催化性能。在 PANI/Sn₃O₄ 光催化材料的界面处构建的 p-n 异质结可使 PANI 和 Sn₃O₄ 之间的能级上容纳光诱导载流子, 加速光诱导空穴-电子对的分离, 提高了光催化活性。

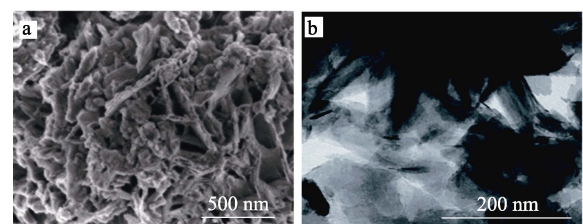


图 7 PANI/Sn₃O₄-10% 异质结的 SEM (a) 及 TEM (b) 图^[49]
Fig. 7 SEM (a) and TEM (b) images of PANI/Sn₃O₄-10% heterostructure^[49]

CHEN 等^[26]采用水热法制备了 Sn₃O₄/TiO₂ 纳米带异质结。Sn₃O₄ 和 TiO₂ 之间具有相匹配的能带, 使得光激发载流子的分离更大, 并且在紫外和可见光照射下的光降解活性增强。该异质结在紫外或可见光照射下均表现出优异的光催化污染物降解和析氢的能力, 并增强了光电催化的电流响应。Sn₃O₄/TiO₂-2[n(Sn) : n(Ti)=2 : 1] 具有最大的 Sn₃O₄

体积效应, 同时电子-空穴对迁移产生的协同效应也是最大的。

综上所述, 形貌调控、贵金属沉积、元素掺杂以及构建异质结是提高光催化性能的常用策略。这些改性手段各有优势和不足, 通常需要综合多种技术来优化材料的性能。这 4 种性能调控方法的优缺点、重难点以及亟待解决的问题如表 2 所示。

表 2 Sn₃O₄ 的性能调控手段的比较Table 2 Comparison of means of property modulation of Sn₃O₄

调控方法	优点	缺点	重点和难点	亟待解决的问题	参考文献
形貌调控	增大带隙、促进电荷分离、提升光催化活性、改善稳定性	合成控制难度高、容易团聚和氧化、成本高	尺寸和形貌的精准控制、开发新的合成策略、理论模拟和设计	精确控制尺寸和形貌、稳定性与团聚问题、成本与规模化生产	[31]
贵金属沉积	调控表面特性、促进电荷分离、提高太阳光利用率	成本高、易团聚、稳定性易受影响	贵金属的沉积量和分布、贵金属与载体的相互作用机制的研究、降低成本	降低成本、提升稳定性、颗粒均匀化和尺寸控制	[34]
掺杂	调节能带结构、增大材料对光的吸收范围、促进电荷分离	易团聚、稳定性难控制、难以大规模生产	掺杂元素的选择、新型掺杂策略的开发、优化掺杂浓度和条件	降低成本、稳定性和耐久性、精准控制掺杂元素	[50]
异质构建	调节能带、促进电荷分离、引入新的界面增加活性位点、增强稳定性	构建复杂、效率与稳定性待提升	界面设计与优化、新型异质结策略开发、界面效应的研究	提高异质结系统的效率和稳定性、界面效应的影响机制	[45-46]

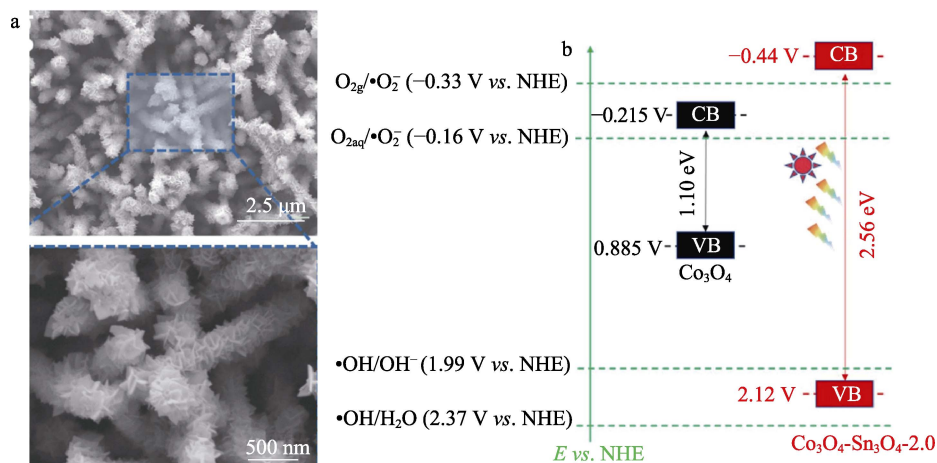
4 Sn₃O₄ 基光催化材料的应用

4.1 污水降解处理

随着工业的发展, 水污染给人类带来了巨大的危害。现代纺织工业的蓬勃发展给印染废水的处理带来了严峻的挑战, 研究降解性能良好的光催化剂受到了广泛关注。LU 等^[51]利用两步水热法制备了 Sn₃O₄ 纳米片修饰尖晶石型 MnCo₂O₄ 纳米棒的复合光催化材料。以 Ti/MnCo₂O₄-Sn₃O₄ 为阳极组装降解反应池, 通过光电催化技术对活性艳蓝 (KN-R) 进行脱色。制备的光电极电荷转移阻力小, •OH 生成效率高, 具有良好的光电催化活性。在 2 h 内, 复合光阳极对 KN-R 的最佳去除率可达 86.4%, 并在 5

次循环中表现出较好的稳定性。在自由基捕获实验的基础上, 分析和讨论了催化裂化过程的机理, 为有机废水的催化净化技术提供了新的思路。

LI 等^[52]通过简单的水热工艺, 将不同量的 Sn₃O₄ 纳米片黏附在 Co₃O₄ 纳米线表面, 组装成 Co₃O₄-Sn₃O₄ 层叠纳米花-树结构 (图 8a)。以 2.0 mmol 锡盐前驱体制得的 Co₃O₄-Sn₃O₄-2.0 光电极具有电化学性能优异、界面载流子运输快 (图 8b)、电化学电阻低、带隙合适、电子空穴分离效率高、表面缺电子等特点, 比裸 Co₃O₄ 光电极具有更好的光电催化染料降解效率。在 0.1 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液中, Co₃O₄-Sn₃O₄-2.0 光电极对 KN-R 表现出最佳的光电催化降解率 (87.5%) 和较好的稳定性 (13000 s)。

图 8 Co₃O₄-Sn₃O₄-2.0 的 SEM 图 (a) 及电极的能带结构图 (b)^[52]Fig. 8 SEM images of Co₃O₄-Sn₃O₄-2.0 (a) and energy band structure diagram of electrodes (b)^[52]

JIN 等^[53]用简单的一步水热法构建非晶/晶异质结, 实现高浓度 Cr(VI)的有效光催化还原。以非晶 ZnO/结晶 Sn₃O₄ (Z/S) 为例, Sn(II)的前驱体基于复杂的常数 ($1 \times 10^{10.8}$ vs. $1 \times 10^{4.4}$) 差异, 优先形成 Sn₃O₄ 晶体, 然后将 Zn(II)前驱体水解并以 Sn—O—Zn 键合到 Sn₃O₄ 表面。柠檬酸在晶体表面选择性吸附产生的封盖效应显著提高了非晶 ZnO 的含量和稳定性; 无定形 ZnO 的引入使 Sn₃O₄ 的表面结构从微孔结构转变为分层孔结构, 加速了对污染物的吸附; 丰富的界面化学键、氧空位和高的界面位能差共同促进 Cr(VI)在 Z/S 异质结上的光还原。在 100 min 内, 其对质量浓度为 100 和 200 mg/L Cr(VI) 的去除率分别达到了 100.0% 和 59.1%。

4.2 光解水产氢

H₂ 具有燃烧值高、效率高、无污染的特点^[54]。利用可见光粒子光催化剂将水直接分解为 H₂ 和 O₂, 因其简单的过程和实现太阳能到清洁氢能源的低成本转换而引起了人们的兴趣^[55]。

TANABE 等^[56]以可见光 ($\lambda > 400$ nm) 为光源, 使用单相 Sn₃O₄ 对几种醇/水混合物进行析氢反应。结果表明, Sn₃O₄ 可以在没有助催化剂的情况下促进乙醇溶液中 H₂ 的生成, 其产氢性能可与负载掺杂光催化剂的共催化剂相媲美。Sn₃O₄ 在可见光下具有理想的带隙和带边位置, 使质子还原为 H₂。TANABE 等^[57]以聚乙烯吡咯烷酮为结构导向剂, 通过水热反应合成了一种可见光敏超薄纳米片 Sn₃O₄。在可见光 ($\lambda > 400$ nm) 照射下, 厚度为 2 nm 的 Sn₃O₄ 纳米片 (NS2-Sn₃O₄, 对应于双层 Sn-O-Sn 片的堆叠层) 的析氢性能明显优于本体 Sn₃O₄ 和具有代表性的析氢光催化剂 (如 CdS 和 g-C₃N₄)。纳米片的结构优势和适合于可见光下析氢的负导带能量最低位置的协同作用增强了析氢能力。与负载掺杂光催化剂的共催化剂相比, 表观量子产率为 0.3%。

ROMEIRO 等^[58]用微波辅助水热法合成了 g-C₃N₄/Sn₃O₄ 光阳极。在 0.8 V (vs. RHE) 条件下, 3 h 内 H₂ 产量可达 0.49 mmol/L。使用 g-C₃N₄/Sn₃O₄ 异质结作为光阳极, 其 H₂ 产量分别是单独使用 g-C₃N₄ 和 Sn₃O₄ 的近 4.4 和 4.8 倍。与纯 g-C₃N₄ 和纯 Sn₃O₄ 相比, g-C₃N₄/Sn₃O₄ 光阳极具有更高的载流子迁移率和光电流密度。最佳异质结的太阳能-氢能量转换效率为 0.49%, 稳定性高。光催化性能的提高可归因于 g-C₃N₄ 和 Sn₃O₄ 半导体之间的界面接触, 光电子从 g-C₃N₄ 流向 Sn₃O₄ 表面, 减少了电子-空穴对的复合。

4.3 气体传感器

有毒气体会对环境和人体健康造成损害, 因而要重视对挥发性有机化合物的检测, 包括二甲

苯、丙酮和甲醛等^[59]。为监测环境气体和分析工业气体, 研究了检测有毒有害气体的不同类型的传感器。

LI 等^[19]采用一锅水热法合成了分层 Sn₃O₄, 并研究了水热时间对最终产物的物相及其气敏性能的影响。结果表明, 水热时间是控制最终化学成分的关键因素, 特别是当金属元素具有多价时。与传统的 Sn(II)氧化物相比, 当乙醇的气体体积分数从 5×10^{-5} 上升到 4×10^{-4} 时, 传感器的响应几乎以线性方式增加, 且在较低的温度下具有较高的响应, 表明 Sn₃O₄ 作为气体传感器具有很大的潜力。在过去的几十年里, 各种电化学^[60-61]、电学、电位学^[62]和压电传感器被开发出来用于检测甲醛。半导体气体传感器以其便携、低成本、操作方便等优点越来越受到人们的关注。MA 等^[63]采用一步水热法制备了具有三维结构的 Sn₃O₄ 和 Ce 掺杂 Sn₃O₄ 微球, 并研究其对甲醛的传感性能。结果表明, 不同 Ce 掺杂量的 Ce-Sn₃O₄ 微球对传感器的响应有不同程度的改善。当甲醛体积分数为 1×10^{-4} 时, Ce-Sn₃O₄ 微球传感器的响应比 Sn₃O₄ 传感器高 2.5 倍; 此外, Ce-Sn₃O₄ 微球传感器具有良好的选择性、重复性、稳定性、回收率和快速的响应 (对体积分数 2×10^{-4} 的甲醛分别约为 4 和 8 s)。

还原氧化石墨烯 (rGO) 具有迷人的电子性质和大的比表面积, 一直被认为是最有前途的气体传感候选材料。YIN 等^[64]采用一步水热法成功制备了纯 Sn₃O₄ 以及含有不同质量 rGO 的 Sn₃O₄/rGO_x (x , mg) 复合材料, 考察了其对甲醛的传感性能。与纯 Sn₃O₄ 相比, 在相对较低的工作温度下, 复合材料具有更高的气体传感效应 (图 9a)。甲醛体积分数 $(1 \sim 1000) \times 10^{-6}$ 时, Sn₃O₄/rGO_{0.75} 传感器具有优异的传感性能 (图 9b)。从材料的传感机理 (图 9c) 可知, 当传感器暴露于含甲醛的空气中时, n 型半导体 Sn₃O₄ (n -Sn₃O₄) 和 p 型半导体 rGO (p -rGO) 之间的异质结会产生相当大的电阻变化, 使材料的传感性能增强。

4.4 锂离子电池电极

Sn 基氧化物也可以作为负极材料应用于锂离子电池中。考虑到 Sn₃O₄ 的混合价态和层状晶体结构可能有更好的储锂性能, CHEN 等^[65]采用水热法合成了无模板的混合价氧化锡层状花形 Sn₃O₄ 纳米材料。由单晶 Sn₃O₄ 纳米片组装而成的花状 Sn₃O₄ 具有特殊的三维结构 (图 10a、b)。该材料作为负极材料在锂离子电池里参与反应, 初次的放电容量为 1256 mA·h/g, 经历 50 次循环后, 电池的可逆比容量为 505.2 mA·h/g, 库仑效率为 94.3%。随着电

流密度的增加, 材料的放电比容量不断减小, 说明花状的 Sn_3O_4 具有优异的电化学性能。JIA 等^[66]在碳纤维布上生长垂直取向的 Sn_3O_4 纳米片, 在电流

密度为 100 mA/g 时, 其具有约 1500 mA·h/g 的比容量, 在 50 次循环后仍保持在 1330.5 mA·h/g, 容量保持率为 88.7%, 具有良好的稳定性。

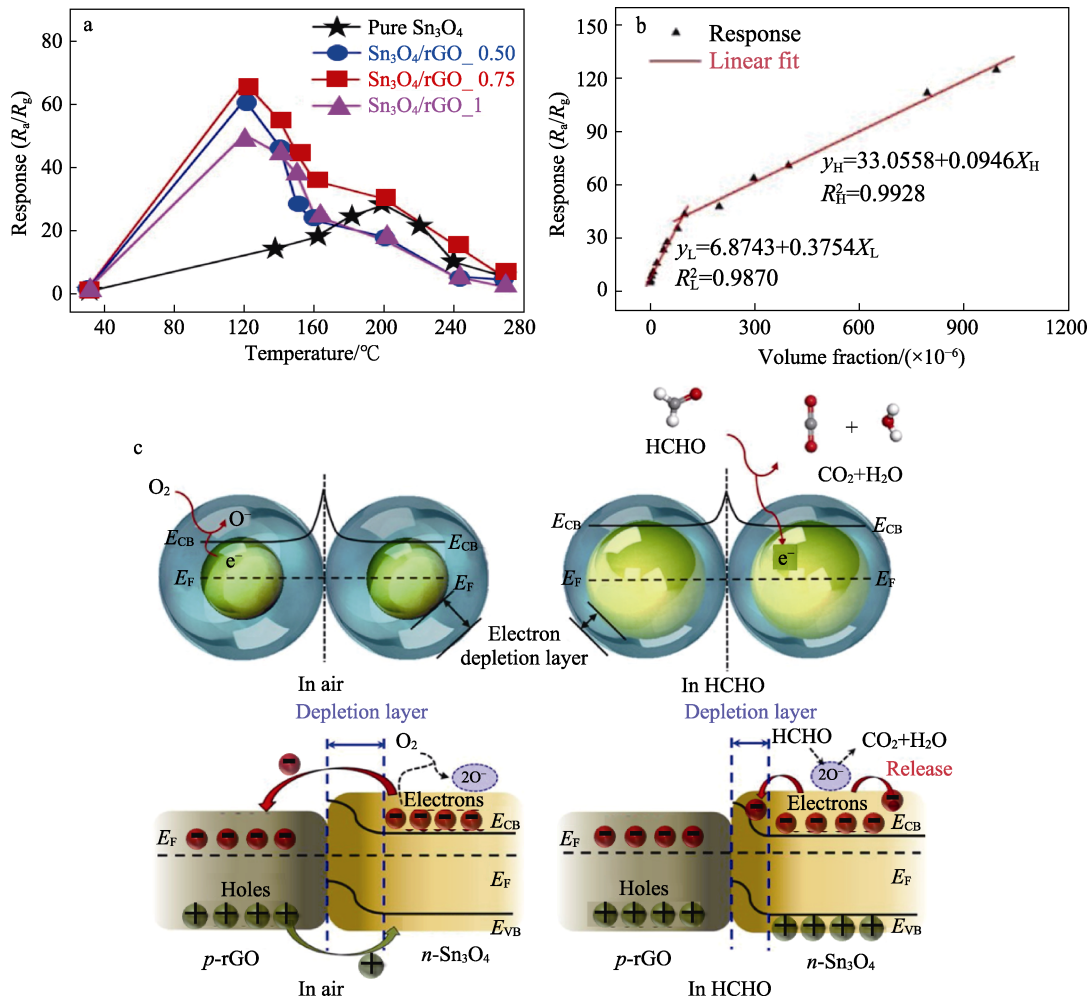


图 9 在不同温度下, 4 种复合传感器对体积分数为 1×10^{-4} HCHO 的传感响应图 (a); $\text{Sn}_3\text{O}_4/\text{rGO}_{0.75}$ 传感器在 150 °C 时的传感响应与 HCHO 浓度的关系图 (b); 纯 Sn_3O_4 、 $\text{Sn}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 传感器的传感机理示意图 (c)^[64]
 Fig. 9 Sensing response of four sensors toward for volume fraction of 1×10^{-4} HCHO at different operating temperatures (a); Relationship between sensing response of $\text{Sn}_3\text{O}_4/\text{rGO}_{0.75}$ sensor and with HCHO concentration at 150 °C (b); Schematic illustrations of sensing mechanism of pure Sn_3O_4 and $\text{Sn}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ sensors (c)^[64]

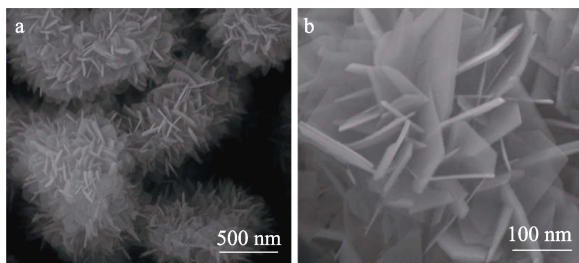


图 10 花状 Sn_3O_4 单纳米片的 SEM (a, b)^[65]
 Fig. 10 SEM images of single nanosheets of flower-like Sn_3O_4 (a, b)^[65]

然而, 在与 Li^+ 的反复电化学反应中, Sn 基氧化物体积的变化会导致电化学活性粒子的粉碎和聚集^[67-68], 从而导致电化学性能受限。 Sn_3O_4 的固有电子导电性

较差, 导致反应动力学缓慢^[69], 在 Li-Sn 合金化/脱合金过程中出现显著的体积变化也阻碍了其应用。CHEN 等^[70]采用水热法合成了 Sn_3O_4 基负极材料。制备的 Sn_3O_4 纳米片通过多巴胺聚合和随后的聚多巴胺碳化, 在两侧涂覆 N 掺杂碳层 (15 nm), 解决了 Li-Sn 合金化/脱合金过程中固有的电子导电性差和体积变化大的问题, 促进了其在锂离子电池中的应用。以 $\text{Sn}_3\text{O}_4@\text{NC}$ 纳米片作为锂离子电池阳极材料, 具有显著的可逆比容量 (在 200 mA/g 下循环 50 次后达到 1222 mA·h/g) 和优异的倍率性能。该法是制备 Sn_3O_4 基负极材料中实现碳涂层的便捷策略。

5 结束语与展望

Sn_3O_4 纳米材料由于其绿色环保、储量丰富等特点备受瞩目,是具有合适的禁带宽度(2.5~2.8 eV)、层状结构、 $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ 等多种价态的 n 型半导体。然而,纯 Sn_3O_4 作为光催化剂使用时,存在着光生载流子难分离的缺点,严重影响了其光催化性能。因此,以 Sn_3O_4 为基底,采用各种手段进行改性研究,具有重要的意义。而在材料改性过程中,通常会遇到实验条件苛刻、原材料昂贵、实验流程复杂以及不可控因素多等挑战,探索出实验条件简单、成本较低、制备过程简便的制备方法,可推动高性能 Sn_3O_4 基光催化材料的快速发展。在性能调控重难点的基础上对 Sn_3O_4 基光催化材料的发展提出了一些看法和展望。

(1) 形貌调控方面:精确控制形貌与尺寸,实现对其性能的优化是未来发展的关键。应着重开发新的合成策略,以获得更规整和独特的微观结构,如单晶结构或多孔结构,从而进一步增强光催化活性;同时,利用模拟进行形貌设计,预测和优化材料的光催化性能。

(2) 贵金属沉积方面:继续探索不同贵金属与 Sn_3O_4 的耦合效应,并优化沉积量和分布,以进一步提升光催化性能;同时,考虑到成本因素,开发替代型低成本金属材料或复合材料的策略是未来发展的重点。对贵金属与载体的相互作用机制进行研究也是未来发展的关键。

(3) 掺杂方面:选择合适的掺杂元素,开发新的掺杂策略,如共掺杂或表面掺杂,以及优化掺杂浓度和条件,以期最大限度地提升光催化效率并减少负面影响。

(4) 异质结构方面:进一步设计新型的异质结,尤其是直接 Z -型和全固态 Z -型异质结,这些结构能够同时实现高效的电荷分离和强氧化还原的能力。利用先进的计算机模拟技术,模拟出 Sn_3O_4 基纳米复合材料的电子结构,计算出电子跃迁机理,进行界面设计与优化,使异质结光催化机理更具有说服力。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] JIN W R (靳尉仁), PAN H B (潘海波), CHEN N S (陈耐生), *et al.* Preparation and photocatalytic performance of FePc/TiO₂ nanophotocatalysts[J]. *Functional Materials (功能材料)*, 2004, 35(z1): 2008-2011.
- [3] XU Q L, ZHANG L Y, YU J G, *et al.* Direct Z -scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications[J]. *Materials Today*, 2018, 21(10): 1042-1063.
- [4] MANIKANDAN M, TANABE T, LI P, *et al.* Photocatalytic water splitting under visible light by mixed-valence Sn_3O_4 [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(6): 3790-3793.
- [5] HE Y H, LI D Z, CHEN J, *et al.* Sn_3O_4 : A novel heterovalent-tin photocatalyst with hierarchical 3D nanostructures under visible light[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(3): 1266-1269.
- [6] LAWSON F. Tin oxide- Sn_3O_4 [J]. *Nature*, 1967, 215(5104): 955-956.
- [7] TIBURCIO-SILVER A, SÁNCHEZ-JUÁREZ A. SnO_2 : Ga thin films as oxygen gas sensor[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2004, 110(3): 268-271.
- [8] KOWAL A, LI M, SHAO M H, *et al.* Ternary Pt/Rh/ SnO_2 electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO_2 [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(4): 325-330.
- [9] KLEIN A, GREEN D J. Transparent conducting oxides: Electronic structure-property relationship from photoelectron spectroscopy with *in situ* sample preparation[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(2): 331-345.
- [10] FORTHAUS M K, SENGUPTA K, HEYER O, *et al.* Superconductivity in SnO : A nonmagnetic analog to Fe-based superconductors?[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(15): 157001.
- [11] WANG J J, UMEZAWA N, HOSONO H. Mixed valence tin oxides as novel van der waals materials: Theoretical predictions and potential applications[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(1): 1501190.
- [12] BERENGUE O, SIMON R, CHIQUITO A, *et al.* Semiconducting Sn_3O_4 nanobelts: Growth and electronic structure[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(3): 033717.
- [13] RAMESH G V, KODIYATH R, TANABE T, *et al.* Stimulation of electro-oxidation catalysis by bulk-structural transformation in intermetallic ZrPt_3 nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(18): 16124-16130.
- [14] DAMASCHIO C J, BERENGUE O M, STROPPIA D G, *et al.* Sn_3O_4 single crystal nanobelts grown by carbothermal reduction process[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312(20): 2881-2886.
- [15] LEE S T, WANG N, ZHANG Y F, *et al.* Oxide-assisted semiconductor nanowire growth[J]. *MRS Bulletin*, 1999, 24(8): 36-42.
- [16] SHI E W (施尔畏), XIA C T (夏长泰), WANG B G (王步国), *et al.* Application and development of hydrothermal method[J]. *Journal of Inorganic Materials (无机材料学报)*, 1996, 11(2): 193-206.
- [17] SUMAN P H, FELIX A A, TULLER H L, *et al.* Comparative gas sensor response of SnO_2 , SnO and Sn_3O_4 nanobelts to NO_2 and potential interferents[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 208: 122-127.
- [18] DAI Z R, PAN Z W, WANG Z L. Growth and structure evolution of novel tin oxide diskettes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(29): 8673-8680.
- [19] LI X Y, WANG F P, TU J H, *et al.* Synthesis and ethanol sensing properties of novel hierarchical Sn_3O_4 nanoflowers[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 2015: 980170.
- [20] LIU J Y, WANG C, YANG Q Y, *et al.* Hydrothermal synthesis and gas-sensing properties of flower-like Sn_3O_4 [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 224: 128-133.
- [21] DENG H M, HOSSENLOPP J M. Combined X-ray diffraction and diffuse reflectance analysis of nanocrystalline mixed Sn(II) and Sn(IV) oxide powders[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(1): 66-73.
- [22] SONG H, SON S Y, KIM S K, *et al.* A facile synthesis of hierarchical Sn_3O_4 nanostructures in an acidic aqueous solution and their strong visible-light-driven photocatalytic activity[J]. *Nano Research*, 2015, 8(11): 3553-3561.
- [23] XU W, LI M, BO C X, *et al.* Synthesis of hierarchical Sn_3O_4 microflowers self-assembled by nanosheets[J]. *Materials Letters*, 2014, 120: 140-142.
- [24] TANABE T, HASHIMOTO M, MIBU K, *et al.* Synthesis of single phase Sn_3O_4 : Native visible-light-sensitive photocatalyst with high photocatalytic performance for hydrogen evolution[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, 17(5): 3454-3459.
- [25] BALGUDE S, SETHI Y, KALE B, *et al.* Sn_3O_4 microballs as highly efficient photocatalyst for hydrogen generation and degradation of phenol under solar light irradiation[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 221: 493-500.
- [26] CHEN G H, JI S Z, SANG Y H, *et al.* Synthesis of scaly $\text{Sn}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanobelt heterostructures for enhanced UV-Visible light photocatalytic

- activity[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(7): 3117-3125.
- [27] FANG C X, HUANG Y, ZHANG K C, *et al.* Porous TiO₂ nanobelts coated with mixed transition-metal oxides Sn₃O₄ nanosheets core-shell composites as high-performance anode materials of lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 259: 131-142.
- [28] YU X, WANG L F, ZHANG J, *et al.* Hierarchical hybrid nanostructures of Sn₃O₄ on N doped TiO₂ nanotubes with enhanced photocatalytic performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(37): 19129-19136.
- [29] YU X, ZHAO Z H, REN N, *et al.* Top or bottom, assembling modules determine the photocatalytic property of the sheetlike nanostructured hybrid photocatalyst composed with Sn₃O₄ and rGO (GQD)[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(9): 11775-11782.
- [30] ZHU L P, LU H, HAO D, *et al.* Three-dimensional lupinus-like TiO₂ nanorod@Sn₃O₄ nanosheet hierarchical heterostructured arrays as photoanode for enhanced photoelectrochemical performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(44): 38537-38544.
- [31] XIA W W, WANG H B, ZENG X H, *et al.* High-efficiency photocatalytic activity of type II SnO/Sn₃O₄ heterostructures via interfacial charge transfer[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(30): 6841-6847.
- [32] ORLANDI M O, LEITE E R, AGUIAR R, *et al.* Growth of SnO nanobelts and dendrites by a self-catalytic VLS process[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(13): 6621-6625.
- [33] TIAN L L, XIA K D, HU W P, *et al.* A wide linear range and stable H₂O₂ electrochemical sensor based on Ag decorated hierarchical Sn₃O₄[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 231: 190-199.
- [34] YUE L M, YUAN N, TANG Y W, *et al.* Performance optimization of dye-sensitized solar cells by gradient-ascent architecture of SiO₂@Au@TiO₂ microspheres embedded with Au nanoparticles[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(4): 604-609.
- [35] CHENG Z, MA Y, YANG L, *et al.* Plasmonic-enhanced cholesteric films: Coassembling anisotropic gold nanorods with cellulose nanocrystals[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(9): 1801816.
- [36] LI S G, LIU Z Y, QU Z H, *et al.* An all-solid-state Z-scheme NaNbO₃-Au-Sn₃O₄ photocatalyst for effective degradation of carbofuran under sunlight irradiation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, 389: 112246.
- [37] BAHADORAN A, BAGHBADORANI N B, DE LILE J R, *et al.* Ag doped Sn₃O₄ nanostructure and immobilized on hyperbranched polypyrrole for visible light sensitized photocatalytic, antibacterial agent and microbial detection process[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2022, 228: 112393.
- [38] LIU H L, TAN P F, YANG L, *et al.* In-doped Sn₃O₄ flower-like nanosheets for efficient visible-light photocatalytic hydrogen production[J]. *Molecular Catalysis*, 2023, 547: 113309.
- [39] FURUKAWA M, IWAMOTO D, INAMORI K, *et al.* Synthesis of tungsten-modified Sn₃O₄ through the cetyltrimethylammonium bromide-assisted solvothermal method for dye decolorization under visible light irradiation[J]. *Catalysts*, 2023, 13: 1179.
- [40] BALGUDE S, SETHI Y, GAIKWAD A, *et al.* Unique N doped Sn₃O₄ nanosheets as an efficient and stable photocatalyst for hydrogen generation under sunlight[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(15): 8502-8510.
- [41] YU C L, ZENG D B, FAN Q Z, *et al.* The distinct role of boron doping in Sn₃O₄ microspheres for synergistic removal of phenols and Cr(VI) in simulated wastewater[J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7(1): 286-303.
- [42] ZHANG L N, LIU X Y, ZHANG X, *et al.* Sulfur-doped Sn₃O₄ nanosheets for improved photocatalytic performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 961: 170904.
- [43] ZHOU P, YU J G, JARONIEC M. All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(29): 4920-4935.
- [44] QI K Z, CHENG B, YU J G, *et al.* A review on TiO₂-based Z-scheme photocatalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(12): 1936-1955.
- [45] LOW J X, YU J G, JARONIEC M, *et al.* Heterojunction photocatalysts[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(20): 1601694.
- [46] ZENG D B (曾德彬), YANG K (杨凯), LI X X (李笑笑), *et al.* Preparation and characterization of Ag₂CO₃@AgBr composite photocatalyst and its visible photocatalytic performance[J]. *Nonferrous Metal Science and Engineering (有色金属科学与工程)*, 2018, 9(1): 51-59.
- [47] WANG S, YAO C H, CAI Y F, *et al.* Construct α -Fe₂O₃/rGO/PS composite structure for promoted spatial charge separation and exceptional catalytic activity in visible-light-driven photocatalysis-persulfate activation coupling system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 898: 162829.
- [48] JIANG X, WANG M T, LUO B N, *et al.* Magnetically recoverable flower-like Sn₃O₄/SnFe₂O₄ as a type-II heterojunction photocatalyst for efficient degradation of ciprofloxacin[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 926: 166878.
- [49] LYU M, YANG L, WANG X, *et al.* Visible-light photocatalytic capability and the mechanism investigation of a novel PANI/Sn₃O₄ p-n heterostructure[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(69): 40694-40707.
- [50] LI L R (李亮荣), LIANG J (梁娇), PENG J (彭建), *et al.* Progress of photocatalytic decomposition of water for hydrogen production based on MOFs materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(3): 553-564, 696.
- [51] LU X H, CAO J H, WANG P Y, *et al.* Construction of Z-scheme MnCo₂O₄/Sn₃O₄ heterostructured photoanodes with enhanced photoelectrocatalytic degradation of reactive brilliant blue KN-R[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2023, 18(4): 100066.
- [52] LI M, LI W F, LYU J H, *et al.* Constructed Co₃O₄-Sn₃O₄ hierarchical nanoflower-tree heterostructure with boosting photoelectrocatalytic efficiency for water decontamination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130252.
- [53] JIN C Z, YANG X N, ZHAI X M, *et al.* ZnO/Sn₃O₄ amorphous-crystalline heterojunctions for Cr(VI) visible photocatalysis: Simple synthesis with excellent performance[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 608: 155263.
- [54] WEN F Y (温福宇), YANG J H (杨金辉), ZONG X (宗旭), *et al.* Progress of solar photocatalytic hydrogen production[J]. *Advances in Chemistry (化学进展)*, 2009, 21(11): 2285-2302.
- [55] KUDO A, MISEKI Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(1): 253-278.
- [56] TANABE T, TANIKAWA T, NAKAMORI K, *et al.* Solar hydrogen evolution over native visible-light-driven Sn₃O₄[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(53): 28607-28615.
- [57] TANABE T, NAKAMORI K, TANIKAWA T, *et al.* Ultrathin nanosheet Sn₃O₄ for highly effective hydrogen evolution under visible light[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, 420: 113486.
- [58] ROMEIRO F D C, PERINI J A L, ZANONI M V B, *et al.* g-C₃N₄/Sn₃O₄ photoanode for H₂ production: A promising photoelectrocatalyst for renewable energy generation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2024, 450: 115438.
- [59] WIESLANDER G, NORBÄCK D, BJÖRNSSON E, *et al.* Asthma and the indoor environment: The significance of emission of formaldehyde and volatile organic compounds from newly painted indoor surfaces[J]. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 1996, 69(2): 115-124.
- [60] HÄMMERLE M, HALL E A H, CADE N, *et al.* Electrochemical enzyme sensor for formaldehyde operating in the gas phase[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 1996, 11(3): 239-246.
- [61] HERSCHKOVITZ Y, ESHKENAZI I, CAMPBELL C E, *et al.* An electrochemical biosensor for formaldehyde[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2000, 491(1): 182-187.
- [62] VIANELLO F, STEFANI A, DI PAOLO M L, *et al.* Potentiometric detection of formaldehyde in air by an aldehyde dehydrogenase FET[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1996, 37(1): 49-54.
- [63] MA X H, SHEN J L, HU D X, *et al.* Preparation of three-dimensional Ce-doped Sn₃O₄ hierarchical microsphere and its application on formaldehyde gas sensor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 726: 1092-1100.
- [64] YIN F F, LI Y, YUE W J, *et al.* Sn₃O₄/rGO heterostructure as a material for formaldehyde gas sensor with a wide detecting range and low operating temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 312: 127954.