

Enhanced Ethylene Photodegradation Performance of CoO/Bi₂WO₆ Composites with Direct Z-Scheme Configuration

Huijuan Yao¹, Yanghang Su², Yaxiang Han², Xuxing Chen², Zhongbing Huang¹, Yun Gao^{2*}, Rong Li^{2*}

¹Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan Hubei

²School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

Email: gaoyun@hubu.edu.cn, rli@hubu.edu.cn

Received: Feb. 18th, 2020; accepted: Mar. 12th, 2020; published: Mar. 19th, 2020

Abstract

Photocatalytic oxidation of ethylene under sunshine continues to be a challenge at the frontier of chemistry. Based on the previous research and the basic principle of semiconductor photocatalytic degradation of ethylene, in this study, CoO-Bi₂WO₆ composite semiconductors with Z-scheme configuration were fabricated by two-step hydrothermal method. The structure, morphology and absorptivity of the samples were characterized by XRD, UV-Visible diffusive-reflectance spectra (DRS), SEM. Their performances on photocatalytic degradation of ethylene under simulated sunlight illumination were investigated. The highest activity for C₂H₄ photo degradation was obtained on 4-COBWO. C₂H₄ was completely decomposed within only 90 min. Moreover, stable C₂H₄ photo-oxidation activity could be obtained. From the point of view of the material design perspective and the application in the field of environmental pollutant remediation, the present research will provide potential value for further study on the removal of C₂H₄.

Keywords

Ethylene, Photocatalysis, CoO, Bi₂WO₆, Z-Scheme

CoO-Bi₂WO₆Z型异质结的构建及其光催化降解C₂H₄性能研究

姚慧娟¹, 苏扬航², 韩亚翔², 陈绪兴², 黄忠兵¹, 高云^{2*}, 李荣^{2*}

¹湖北大学物理与电子科学学院, 湖北 武汉

²湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

*通讯作者。

文章引用: 姚慧娟, 苏扬航, 韩亚翔, 陈绪兴, 黄忠兵, 高云, 李荣. CoO-Bi₂WO₆Z型异质结的构建及其光催化降解C₂H₄性能研究[J]. 纳米技术, 2020, 10(2): 7-15. DOI: 10.12677/nanotechnology.2020.102002

摘要

利用太阳光高效光催化降解空气中的微量乙烯依然是一个很大的挑战。本文在前期研究的基础上, 根据半导体光催化降解乙烯的基本原理, 选择两种窄带隙的半导体CoO、Bi₂WO₆来构建CoO-Bi₂WO₆的Z型结构并研究其光催化性能。利用两部步水热法成功制备了一系列超薄的Bi₂WO₆负载的CoO复合材料, 并采用XRD、SEM、UV-Visible DRS对其结构、形貌和吸光特性进行了表征, 然后系统研究了其在模拟太阳光下光催化降解乙烯的性能, 4-COBWO样品的性能最佳, 在90 min内可以完全光催化降解100 ppm的乙烯, 同时具有良好的稳定性。该研究为实现高效光催化净化空气材料的设计与环境污染治理提供了理论研究基础与借鉴。

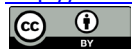
关键词

乙烯, 光催化, CoO, Bi₂WO₆, Z型结构

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在社会发展和工业化进程的推进中, 化石燃料的使用给人类生活带来了巨大的经济财富。然而, 化石燃料的燃烧过程以及自然界中植物在生长过程中会释放乙烯气体, 导致大气中乙烯气体的含量不断升高[1] [2] [3]。空气中微量的乙烯经过一系列演变, 最终会形成光化学烟雾, 导致严重的大气污染[4]。同时, 水果蔬菜在贮存过程中释放出的极其微量乙烯可以催熟水果蔬菜, 甚至导致其变质腐烂[5]。因此, 发展能够高效降解大气中以及水果蔬菜在贮存过程中的微量乙烯气体的技术具有极其重大的科研、经济和现实意义。

大气中的乙烯气体具有浓度低、难吸附和十分稳定的特点, 导致其极难被降解。目前, 消除大气中微量乙烯气体的主要方法有物理吸附法、强氧化剂氧化法、热催化氧化法和光催化氧化法[6] [7] [8] [9]。物理吸附法是采用活性炭和分子筛等对乙烯进行吸附, 但是吸附量有限, 而且在温度升高的情况下容易脱附。强氧化法采用强氧化剂氧化降解乙烯, 但是容易对环境造成二次污染。热催化氧化降解乙烯是一种高效快速的方法, 但是热催化温度一般在 250℃左右, 而且一般采用贵金属作为催化剂, 导致其能耗大、成本高, 不利于大规模推广应用。同时, 由于在水果蔬菜的贮存过程中需要极其苛刻的条件, 如低温、潮湿、绿色环保。这些苛刻的条件导致物理吸附法、强氧化剂氧化法和热催化氧化法无法使用[10]。光催化氧化法利用太阳光光催化降解乙烯, 具有设备工艺简单、绿色环保等优点, 因此具有广阔的市场及应用前景[11]。

目前, 关于光催化氧化乙烯的研究报道主要集中于 TiO₂ 基半导体光催化剂, 但其光学带隙最高到 3.2 eV, 仅能吸收太阳光谱中能量约为 5%的紫外光, 导致其光催化降解乙烯的效率较低[12] [13]。因此, 开

发高效、稳定的新型光催化材料以用于光催化净化乙烯具有重大的应用价值。根据光催化降解乙烯的基本原理,光催化降解乙烯主要是利用光催化过程中产生的超氧负离子(O_2^-)和羟基自由基($\cdot OH$)来氧化降解乙烯分子,将其氧化生产 CO_2 和 H_2O 。所以半导体导带底需要高于 O_2 的还原电势($O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$, -0.33 V vs. NHE), 半导体价带顶需要低于 OH^- 的氧化电势($OH^- + h^+ \rightarrow \cdot OH$, $+2.59$ V vs. NHE)。因此, 具有高效光催化降解乙烯的半导体光催化剂必须满足以下三个条件: 1) 半导体导带底的位置必须高于 -0.33 V (NHE); 2) 半导体的价带顶的位置必须低于 $+2.59$ V (NHE); 3) 半导体的带隙必须大于 2.92 eV。然而, 大多数半导体光催化剂的能带关系很难直接满足上述三个条件, 即使少数半导体光催化剂满足上述三个条件, 由于其带隙必须大于 2.92 eV, 因此满足以上条件的半导体光催化剂也只能吸收紫外光, 无法充分利用太阳能。

受植物光合作用的启发, 我们可以利用两种窄带隙的半导体来构建 Z 型结构, 从而实现利用太阳光高效光催化降解乙烯[14] [15]。在前期研究的基础上, 本研究中我们选择具有良好光电性能的窄带隙半导体 CoO 和 Bi_2WO_6 来构建 Z 型结构。在本文中, 首先采用水热法制备了超薄的 Bi_2WO_6 纳米片, 然后利用 Bi_2WO_6 表面的带负电性, 在其表面原位生长 CoO 纳米颗粒。并采用 XRD、SEM、UV-Visible DRS 对其结构、形貌和吸光特性进行了表征, 然后系统研究了其在模拟太阳光下光催化降解乙烯的性能 4-COBWO 样品的性能最佳, 在 90 min 内可以完全光催化降解 100 ppm 的乙烯, 同时具有良好的稳定性。该研究为实现高效光催化净化乙烯材料的设计与环境污染治理提供了理论研究基础与借鉴。

2. 实验部分

2.1. 样品制备

A) Bi_2WO_6 的制备: 分别称量 0.3300 g 二水合钨酸钠 [$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$]、0.9700 g 五水合硝酸铋 [$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$]、0.0500 g 十六烷基三甲基溴化铵 [CTAB: $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$], 加入到 80 mL 的去离子水中, 并剧烈搅拌 12 小时, 然后将上述溶液转移至 100 mL 的反应釜中, $120^\circ C$ 下水热反应 24 小时, 待其自然冷却至室温后, 采用离心法收集产物, 然后用去离子水进行多次抽滤清洗, 最后在 $60^\circ C$ 下进行真空干燥 12 小时, 得到超薄的 Bi_2WO_6 粉体[16]。

B) $CoO-Bi_2WO_6$ 的制备: 按照 CoO 和 Bi_2WO_6 质量比为 0.8:0.2、0.6:0.4、0.4:0.6、0.2:0.8, 分别称量一定量的四水合醋酸钴 [$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$] 和 Bi_2WO_6 , 加入到 64 mL 正辛醇和 16 mL 乙醇的混合溶液中, 并剧烈搅拌 12 小时, 然后将上述溶液转移至 100 mL 的反应釜中, $220^\circ C$ 下水热反应 4 小时, 待其自然冷却至室温后, 采用离心法收集产物, 然后用去离子水进行多次抽滤清洗, 最后在 $60^\circ C$ 下进行真空干燥 12 小时, 得到 $CoO-Bi_2WO_6$ 的粉体, 并分别命名为 8-COBWO、6-COBWO、4-COBWO、2-COBWO。

C) CoO 的制备: 称量 1.8400 g 四水合醋酸钴 [$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$] 和 Bi_2WO_6 , 加入到 64 mL 正辛醇和 16 mL 乙醇的混合溶液中, 并剧烈搅拌 12 小时, 然后将上述溶液转移至 100 mL 的反应釜中, $220^\circ C$ 下水热反应 4 小时, 待其自然冷却至室温后, 采用离心法收集产物, 然后用去离子水进行多次抽滤清洗, 最后在 $60^\circ C$ 下进行真空干燥 12 小时, 得到 CoO 粉体[17]。

2.2. 样品结构表征

通过粉末 X 射线衍射仪 (D8-Advance, X 射线源 Cu 靶 $K\alpha$ 射线, $\lambda = 0.15418$ nm) 对样品的物相结构进行表征, 扫描范围: $10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描步长 0.02° , 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$; 使用分光光度计 (日本 SHIMADZU UV-3600) 测试样品的紫外 - 可见漫反射吸收光谱 (UV-Visible diffuse Reflection Spectrum); 使用 FESEM (蔡司 SIGMA 500)、TEM (Tecnai G20) 观察样品的形态; 岛津气相色谱仪采用 FID 模式, 实时测试反应器中的 C_2H_4 的浓度。

2.3. 光催化活性评价

采用自制的石英反应器(体积为 400 mL), 在模拟太阳光下进行光催化降解乙烯的催化性能测试。实施过程如下: 称取 0.5000 g 的 $\text{CoO-Bi}_2\text{WO}_6$ 粉体, 平铺于石英反应器的底部, 将反应器进行密封。然后, 采用阀门型微量注射器注入 40 μL 乙烯气体, 使反应器中乙烯的浓度为 100 ppm。将该反应器避光放置 1 h, 以使乙烯气体在光催化剂表面达到吸附 - 脱附平衡。随后打开 300 W 氙灯的模拟太阳光光源进行光照, 每隔 30 min 进行取样, 并利用岛津气相色谱仪的 FID 检测反应器中乙烯的浓度。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 分析

Bi_2WO_6 、 CoO 、 $\text{CoO-Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的 XRD 图谱如图 1 所示, 在纯 Bi_2WO_6 图谱中, 位于 28.4° 、 32.8° 、 47.2° 、 55.4° 、 72.4° 、 68.8° 的衍射峰分别对应于 Aurivillius 正交相 Bi_2WO_6 (PDF#39-0256) 的 (131)、(200)、(026)、(313)、(226)、(400) 晶面的衍射峰, 而且其衍射峰出现明显的宽化, 可见其尺寸较小。在纯 CoO 图谱中, 位于 36.5° 、 42.4° 、 61.6° 的衍射峰分别对应于面心立方相 CoO (PDF#75-1546) 的 (111)、(200)、(220) 晶面的衍射峰。在 $\text{CoO-Bi}_2\text{WO}_6$ 复合催化剂图谱中, 所有衍射峰均与 Bi_2WO_6 、 CoO 的衍射峰对应, 除此之外没有其他杂峰出现, 由此可知 CoO 很好的生长于 Bi_2WO_6 纳米片上, 且所制备的样品都比较纯净。而经过第二步水热反应负载了 CoO 之后, Bi_2WO_6 的衍射峰变得明显尖锐, 由此可知 Bi_2WO_6 尺寸变大。同时, 随着 CoO 负载含量的增多, Bi_2WO_6 的衍射峰强度逐渐减小, 而 CoO 的衍射峰强度逐渐增强。

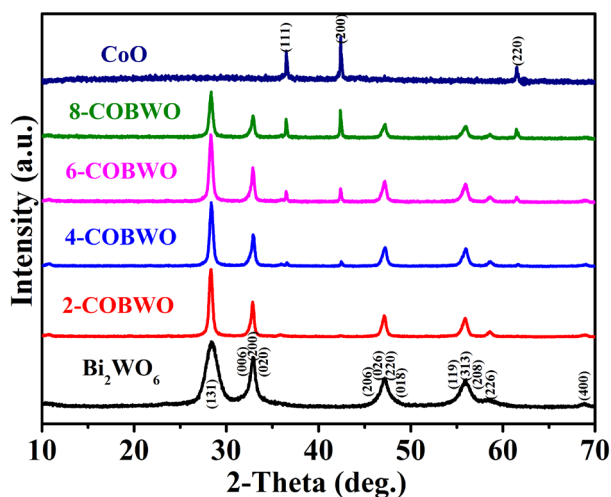


Figure 1. XRD patterns of Bi_2WO_6 , CoO and $\text{CoO-Bi}_2\text{WO}_6$

图 1. Bi_2WO_6 、 CoO 、 $\text{CoO-Bi}_2\text{WO}_6$ 的 XRD 图谱

3.2. 紫外 - 可见漫反射吸收分析

如图 2 是 Bi_2WO_6 、 CoO 、 $\text{CoO-Bi}_2\text{WO}_6$ 样品的紫外 - 可见漫反射光谱, 纯 Bi_2WO_6 的吸收带边位于 450 nm, 其半导体带隙约为 2.7 eV, 这与福州大学王绪绪课题组的报道相一致; 而单纯的 CoO 在整个紫外 - 可见光区都有很好的吸收, 其半导体带隙约为 2.47 eV, 这与苏州大学康振辉课题组的报道相一致。在 $\text{CoO-Bi}_2\text{WO}_6$ 复合催化剂的紫外 - 可见漫反射光谱中, 均展现出 Bi_2WO_6 、 CoO 的吸收带边, 且随着负载 CoO 含量的增加, $\text{CoO-Bi}_2\text{WO}_6$ 复合半导体光催化在可见光部分的吸收逐渐增大, 这有利于进一步提高对太阳光的利用。

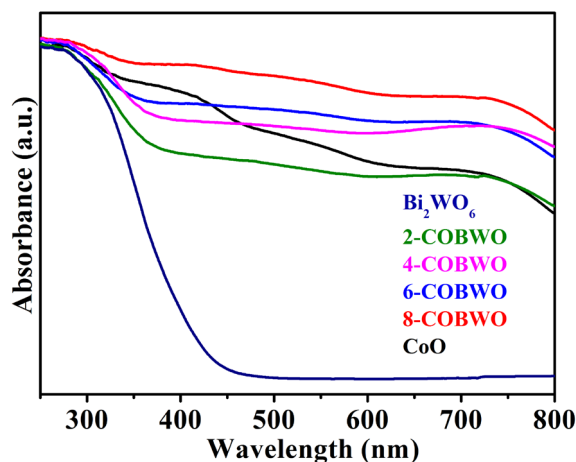


Figure 2. UV-Visible diffuse reflection spectrum of Bi_2WO_6 , CoO and $\text{CoO-Bi}_2\text{WO}_6$

图 2. Bi_2WO_6 、 CoO 和 $\text{CoO-Bi}_2\text{WO}_6$ 的紫外 - 可见漫反射吸收光谱

3.3. SEM 分析

样品 Bi_2WO_6 、 CoO 、 $\text{CoO-Bi}_2\text{WO}_6$ 的微观形貌如图 3 中的 SEM 所示, CoO 为正八面体的结构, 粒径为 500 nm 左右。 Bi_2WO_6 为超薄的片状结构, 片的尺寸可达微米量级, 而厚度仅只有几纳米, 这充分证明了 XRD 的推论, 纯 Bi_2WO_6 的衍射峰出现明显宽化的现象就是由于其超薄的结构所致。在 $\text{CoO-Bi}_2\text{WO}_6$ 复合催化剂中, 随着 Bi_2WO_6 含量的增加, Bi_2WO_6 的纳米片逐渐增多, 而 CoO 颗粒的数量和尺寸逐渐减小。当 Bi_2WO_6 的质量分数达到 60% 时, 已经观察不到明显的 CoO 的正八面体, 这是由于 Bi_2WO_6 的纳米片为 CoO 的生长提供了大量的成核位点, 限制了 CoO 的生长所致。同时, 在 Bi_2WO_6 纳米片上面负载着一些小的 CoO 纳米颗粒, 可见 CoO 和 Bi_2WO_6 具有良好的接触, 这为 CoO 和 Bi_2WO_6 之间光生载流子的转移提供了良好的保障。同时, 经历第二次 220°C 的高温水热反应后, Bi_2WO_6 的厚度明显变厚, 这与其 XRD 结果也相一致。

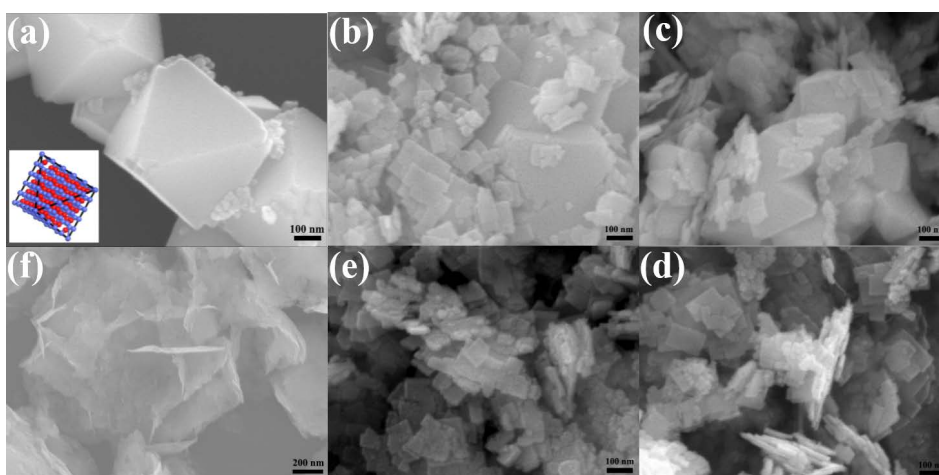


Figure 3. SEM image of (a) CoO , (b) 8-COBWO, (c) 6-COBWO, (d) 4-COBWO, (e) 2-COBWO, (f) Bi_2WO_6

图 3. 样品的 SEM 图: (a) CoO , (b) 8-COBWO, (c) 6-COBWO, (d) 4-COBWO, (e) 2-COBWO, (f) Bi_2WO_6

3.4. 光催化性能分析

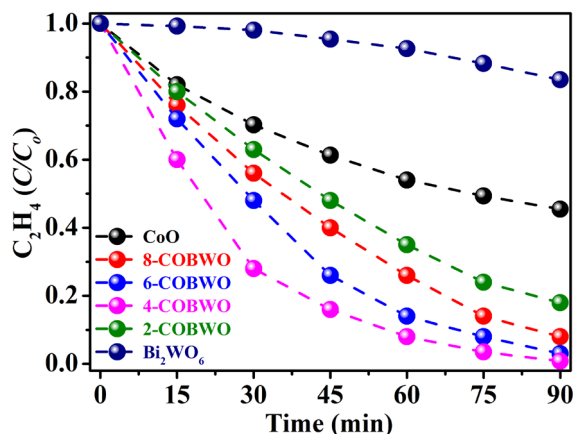


Figure 4. Time courses of C_2H_4 photodegradation plots of Bi_2WO_6 , CoO and CoO- Bi_2WO_6 composites

图 4. Bi_2WO_6 、CoO 和 CoO- Bi_2WO_6 光催化降解乙烯性能

Bi_2WO_6 、CoO、CoO- Bi_2WO_6 样品固定床下光催化降解空气中 100 ppm 乙烯性能如图 4 所示。纯 Bi_2WO_6 样品在 90 min 内仅能将 100 ppm 的乙烯降解 17%，而纯 CoO 样品在 90 min 内可将 100 ppm 的乙烯降解 55%。当 Bi_2WO_6 纳米片表面负载了 CoO 后，其光催化降解乙烯的性能得到明显提升。随着 CoO 含量增加，CoO- Bi_2WO_6 复合光催化剂的光催化降解乙烯的性能先增加后减小。当 CoO 的质量分数为 40%，其光催化性能最佳，90 min 内能将 100 ppm 的乙烯完全光催化降解。为了进一步研究其光催化降解的反应动力学问题，我们利用动力学一级动力学公式： $-\ln(C/C_0) = kt$ 对其光催化降解乙烯性能曲线进行拟合，其中 C 是测试的某个时刻乙烯的浓度， C_0 是乙烯的初始浓度， k 是一级反应动力学速率，且 k 值越大，说明该催化剂的催化活性越高。其动力学拟合图如图 5 所示， Bi_2WO_6 的反应动力学速率为 $1.58 \cdot 10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ ，CoO 的反应动力学速率为 $9.67 \cdot 10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ ，而 4-COBWO 的反应动力学速率为 $46.85 \cdot 10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ ，是纯 Bi_2WO_6 的 29.6 倍，是纯 CoO 的 4.84 倍，由此可见，CoO 和 Bi_2WO_6 的复合能显著提升其光催化降解空气中乙烯的性能。

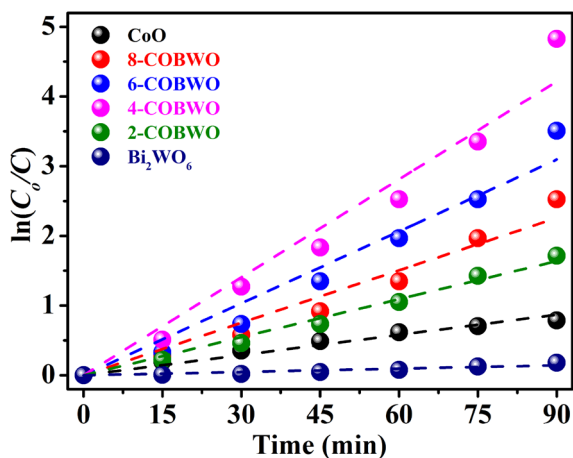


Figure 5. Pseudo-first-order kinetics of Bi_2WO_6 , CoO and CoO- Bi_2WO_6 composites

图 5. Bi_2WO_6 、CoO 和 CoO- Bi_2WO_6 光催化降解乙烯反应动力学

光催化剂的稳定性是其实际使用过程中的一个关键参数，为了进一步研究其稳定性，我们选择光催化性能最佳的样品 4-COBWO 进行了光催化循环稳定性测试，其结果如图 6 所示。在 6 次光催化循环降解空气中 100 ppm 乙烯的测试中，该光催化剂均在 90 min 能完全催化降解了 100 ppm 的乙烯，由此可见该催化剂具有良好的稳定性，这为其进行实际应用提高了良好的基础。

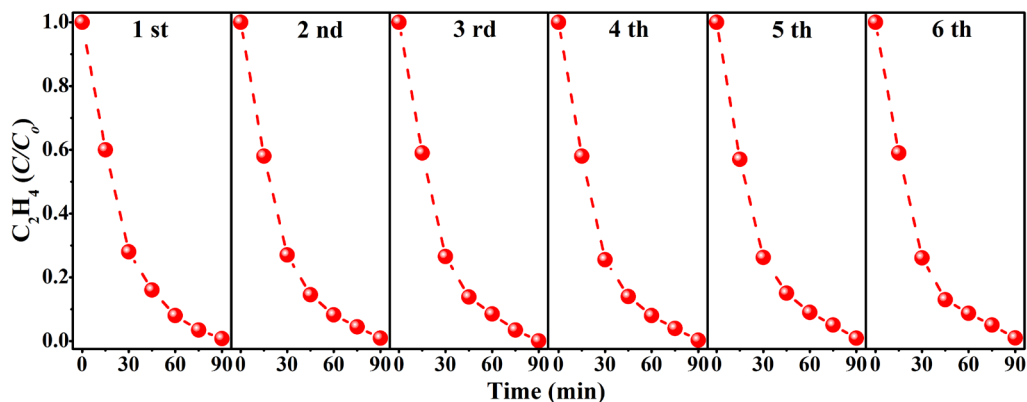


Figure 6. Stability test of C_2H_4 photodegradation upon the 4-COBWO composite

图 6. 样品 4-COBWO 光催化降解乙烯循环稳定性测试

4. 结果

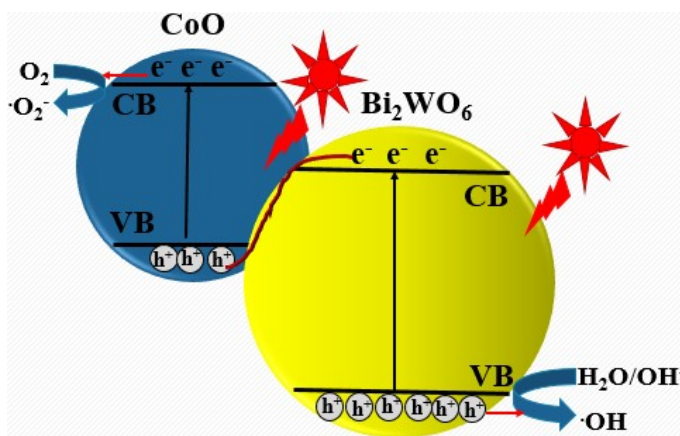


Figure 7. Charge transfer in the $CoO-Bi_2WO_6$ Z-scheme mode under sun light illumination

图 7. 在光照下 $CoO-Bi_2WO_6$ Z 型结构中电荷转移示意图

根据前人的研究报道的报道，半导体 CoO 的带隙为 2.60 eV，其导带底位于 -0.34 V (Vs NHE)，价带顶位于 $+2.26$ V (Vs NHE)。因此，在模拟太阳光照射下， CoO 导带上的光生电子可以还原空气中的氧分子生成超氧负离子 (O_2^-)，而价带上的光生空穴无法氧化 OH^- 而生成羟基自由基 ($\cdot OH$)，导致空穴在价带上聚集，并将 Co^{2+} 氧化生成 Co^{3+} ，从而是 CoO 发生光腐蚀。半导体 Bi_2WO_6 的带隙为 2.7 eV，其导带底位于 $+0$ V (Vs NHE)，价带顶位于 $+2.7$ V (Vs NHE)。因此，在模拟太阳光照射下， Bi_2WO_6 价带上的空穴可以氧化 OH^- 而生成羟基自由基 ($\cdot OH$)，而导带上电子无法还原空气中氧分子生成超氧负离子 (O_2^-)，而导致电子在价带上聚集，并和空穴发生复合，从而导致其催化性能降低 (图 7)。根据上述实验结果，在 Bi_2WO_6 表面原位生长 CoO 后，其复合结构光催化降解乙烯的性能明显优于单纯的 CoO 和 Bi_2WO_6 。由此，我们

可以推断: CoO 和 Bi₂WO₆ 构成了 Z 型异质结结构, 从而可以将聚集于 Bi₂WO₆ 导带上的电子导入 CoO 表面, 与其价带上聚集的空穴发生复合, 从而充分发挥 CoO 的还原能力和 Bi₂WO₆ 的氧化能力, 提高其光催化降解乙烯的性能。同时, 也可以避免 CoO 光腐蚀现象的发生, 提升其稳定性, 其循环稳定性测试进一步证实了该推断。该研究为改善 CdS、Ag₃PO₄、CoO 等易因发生光腐蚀现象而失活的光催化剂的稳定性以及实现高效光催化净化空气材料的设计与大气污染治理提供了理论研究基础与借鉴。

基金项目

本研究由国家自然科学基金(21801071、21902046)、湖北省科技厅(2018CFB171)、结构化学国家重点实验室开放课题(20180030)资助。

参考文献

- [1] Saltveit, M.E. (1999) Effect of Ethylene on Quality of Fresh Fruits and Vegetables. *Postharvest Biology and Technology*, **15**, 279-292. [https://doi.org/10.1016/S0925-5214\(98\)00091-X](https://doi.org/10.1016/S0925-5214(98)00091-X)
- [2] Chaves, A.L.S. and Mello-Farias, P.C. (2006) Ethylene and Fruit Ripening: From Illumination Gas to the Control of Gene Expression, More than a Century of Discoveries. *Genetics and Molecular Biology*, **29**, 508-515. <https://doi.org/10.1590/S1415-47572006000300020>
- [3] Jiang, C., Hara, K. and Fukuoka, A. (2013) Low-Temperature Oxidation of Ethylene over Platinum Nanoparticles Supported on Mesoporous Silica. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 6265-6268. <https://doi.org/10.1002/anie.201300496>
- [4] 陈绪兴. 空气中典型小分子 HC 化合物的室温催化降解研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 华中师范大学, 2017.
- [5] Kader, A.A. (2003) A Perspective on Postharvest Horticulture (1978-2003). *HortScience*, **38**, 1004-1008. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.38.5.1004>
- [6] Ekman, J.H., Golding, J.B. and McGlasson, W.B. (2005) Innovation in Cold Storage Technologies. *Stewart Postharvest Review*, **1**, 1-14. <https://doi.org/10.2212/spr.2005.3.6>
- [7] Elsgaard, L. (1998) Ethylene Removal by a Biofilter with Immobilized Bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, **64**, 4168-4173. <https://doi.org/10.1128/AEM.64.11.4168-4173.1998>
- [8] Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., et al. (2009) Photocatalytic Purification of Volatile Organic Compounds in Indoor Air: A Literature Review. *Atmospheric Environment*, **43**, 2229-2246. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.034>
- [9] Ahn, H.G., Choi, B.M. and Lee, D.J. (2006) Complete Oxidation of Ethylene over Supported Gold Nanoparticle Catalysts. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **6**, 3599-3603. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.064>
- [10] Xue, W.J., Wang, Y.F., Li, P., et al. (2011) Morphology Effects of Co₃O₄ on the Catalytic Activity of Au/Co₃O₄ Catalysts for Complete Oxidation of Trace Ethylene. *Catalysis Communications*, **12**, 1265-1268. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.04.003>
- [11] Pan, X.Y., Chen, X.X. and Yi, Z.G. (2016) Defective, Porous TiO₂ Nanosheets with Pt Decoration as an Efficient Photocatalyst for Ethylene Oxidation Synthesized by a C₃N₄ Templating Method. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 10104-10108. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02725>
- [12] Westrich, T.A., Dahlberg, K.A., Kaviani, M., et al. (2011) High-Temperature Photocatalytic Ethylene Oxidation over TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 16537-16543. <https://doi.org/10.1021/jp204405h>
- [13] Wang, X., Yu, J.C., Ho, C., et al. (2005) Photocatalytic Activity of a Hierarchically Macro/Mesoporous Titania. *Langmuir*, **21**, 2552-2559. <https://doi.org/10.1021/la047979c>
- [14] Chen, X.X., Huang, X.T. and Yi, Z.G. (2014) Enhanced Ethylene Photodegradation Performance of g-C₃N₄-Ag₃PO₄ Composites with Direct Z-Scheme Configuration. *Chemistry A European Journal*, **20**, 17590-17596. <https://doi.org/10.1002/chem.201404284>
- [15] Chen, X.X., Li, R., Pan, X.Y., Huang, X.T. and Yi, Z.G. (2017) Fabrication of In₂O₃-Ag-Ag₃PO₄ Composites with Z-Scheme Configuration for Photocatalytic Ethylene Degradation under Visible Light Irradiation. *Chemical Engineering Journal*, **320**, 644-652. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.072>
- [16] Zhou, Y., Zhang, Y., Lin, M., Long, J., Zhang, Z., Lin, H., Wu, Jeffery, C. and Wang, X. (2015) Monolayered Bi₂WO₆ Nanosheets Mimicking Heterojunction Interface with Open Surfaces for Photocatalysis. *Nature Communications*, **6**, Article No. 8340. <https://doi.org/10.1038/ncomms9340>

-
- [17] Shi, W., Guo, F., Wang, H., Han, M., Li, H., Yuan, S., Huang, H., Liu, Y. and Kang, Z. (2017) Carbon Dots Decorated the Exposing High-Reactive (111) Facets CoO Octahedrons with Enhanced Photocatalytic Activity and Stability for Tetracycline Degradation under Visible Light Irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **219**, 36-44.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.019>