

# ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表面刻蚀光催化剂的制备及其CO<sub>2</sub>还原性能研究

封雨, 高娃\*

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2024年12月6日; 录用日期: 2025年1月12日; 发布日期: 2025年1月21日

## 摘要

光催化还原CO<sub>2</sub>利用可见光能量将CO<sub>2</sub>转化为有机化合物或可燃性气体, 同时消耗掉大气中的CO<sub>2</sub>, 具有巨大的潜力应对能源和环境问题。钴酸锌(ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)因其优异的光吸收性能、适中的能带结构和良好的光电化学特性而成为研究的热点。然而, 普通的ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在光催化还原CO<sub>2</sub>方面存在一些限制, 如光催化活性低并且选择性差。因此, 对ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>进行改性以提高其光催化性能已成为当前研究的重点。双金属氧化物材料被广泛用于改善光催化剂的性能, 通过合适的界面构建增强光生载流子的分离和传输。通过探索ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的界面构建, 优化光吸收性能, 提高ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>对可见光的利用率; 增强光生电子-空穴对的分离效率, 减少电子-空穴对的复合; 提高CO<sub>2</sub>的吸附和活化。

## 关键词

光催化还原CO<sub>2</sub>, 光催化活性, 双金属氧化物, 光生载流子

# Preparation and Performance of Surface-Etched ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Photocatalysts for CO<sub>2</sub> Reduction

Yu Feng, Wa Gao\*

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: Dec. 6<sup>th</sup>, 2024; accepted: Jan. 12<sup>th</sup>, 2025; published: Jan. 21<sup>st</sup>, 2025

## Abstract

Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, utilizing visible light energy to convert CO<sub>2</sub> into organic compounds or combustible gases while consuming atmospheric CO<sub>2</sub>, holds great potential in addressing energy and environmental issues. Zinc cobalt oxide (ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) has become a research hotspot due to its

\*通讯作者。

excellent light absorption properties, moderate band structure, and good photoelectrochemical characteristics. However, the performance of conventional  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  in photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction is limited by factors such as low photocatalytic activity and poor selectivity. Therefore, modifying  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  to enhance its photocatalytic performance has become a key focus of current research. Bimetallic oxide materials are widely used to improve the performance of photocatalysts by constructing suitable interfaces that enhance the separation and transport of photogenerated charge carriers. By exploring the interface construction of  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ , its light absorption performance can be optimized, improving  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 's utilization of visible light; the separation efficiency of photogenerated electron-hole pairs can be enhanced, reducing electron-hole recombination; and the adsorption and activation of  $\text{CO}_2$  can be improved.

## Keywords

Photocatalytic  $\text{CO}_2$  Reduction, Photocatalytic Activity, Bimetallic Oxide, Photogenerated Charge Carriers

Copyright © 2025 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

目前,全球 80%的能源消耗来自化石燃料,然而化石能源在使用过程中排放大量二氧化碳( $\text{CO}_2$ )和氮、硫氧化物等有害气体,被认为是引发全球气温升高、极端气候频繁发生和环境污染的重要原因。此外,化石燃料储量有限,属于不可再生资源,加快发展可再生清洁能源,提升风能、太阳能、氢能在能源结构中占比是实现可持续发展的重要途径[1]。光能源利用与转换技术可以使光能和化学能互相转换,是实现可再生清洁能源推广应用的关键[2]。

近年来,光催化还原  $\text{CO}_2$  生成一氧化碳( $\text{CO}$ )作为能源转换和碳循环的重要途径,受到了广泛的关注。 $\text{CO}_2$ 还原反应( $\text{CO}_2\text{RR}$ )不仅能有效减缓温室气体效应,还能为可再生能源的存储与转化提供新的思路。为了提高  $\text{CO}_2$ 还原的选择性与效率,近年来的研究提出了许多光催化剂材料,如金属氧化物、碳基材料、贵金属和非贵金属复合材料等[3]。尤其是具有合适带隙和电子结构的催化剂,能够有效促进  $\text{CO}_2$ 的活化与还原,优先生成  $\text{CO}$ 。近年来,催化剂的合成方法和反应机制的深入研究以及反应条件的不断优化,均为  $\text{CO}_2$ 还原反应提供了新的理论支持与实践指导[4]。

因此,有效地减少  $\text{CO}_2$ 的排放并将其转化为有用的化学品和燃料已成为一项重要的研究领域[5]。在过去的几十年里,许多研究工作已经集中在  $\text{CO}_2$ 的催化还原方面,其中光催化还原被认为是一种有前景的方法。光催化还原  $\text{CO}_2$ 利用可见光能量将其转化为有机化合物或可燃性气体,同时消耗掉大气中的  $\text{CO}_2$ 。然而,光催化还原  $\text{CO}_2$ 存在一些限制,光催化效率低并且缺乏选择性[6]。

钴酸锌( $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ )具适合光催化还原  $\text{CO}_2$ 的能带结构和良好的光电性能而成为近年的研究热点[7]。然而普通的  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 由于其带隙较窄以及较差的光吸收性能,直接使用  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 并不是理想的光催化剂,不利于大范围投入使用[8]。目前光催化剂的发展方向主要有以下几个方面:一方面,在保证催化剂具有高催化活性的同时提高对载流子的利用率。其次,增加暴露活性位点,进一步提高催化剂活性[9][10]。

本文旨在通过界面构建的方法改善  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 光催化剂的  $\text{CO}_2$ 还原性能。通过表面刻蚀调控界面结构和调控晶体形貌,可以有效地调控  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 的光电性能,从而提高  $\text{CO}_2$ 的光催化还原效率。最后,通过深入研究  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 在  $\text{CO}_2$ 光催化还原中的界面构建,我们可以更好地理解其光催化机理并提出改进策略。

通过探索  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  的界面构建, 我们可以实现以下几个目标: 首先, 优化光吸收性能, 提高  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  对可见光的利用率; 其次, 增强光生电子 - 空穴对的分离效率, 减少电子 - 空穴对的复合; 最后, 提高  $\text{CO}_2$  吸附和反应活性位点的光催化活性, 促进  $\text{CO}_2$  的吸附和转化。通过调控  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  的晶体形貌, 实现界面构建。不同形貌的  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  晶体表面具有不同的表面能和晶面结构, 影响光吸收和光催化性能。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂

硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、99%、麦克林生化科技有限公司)、硝酸锌( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、99%、天津市风船化学试剂科技有限公司)、尿素( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ 、99%、麦克林生化科技有限公司)、无水硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、99%、上海市阿拉丁生化科技股份有限公司)、无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、99.7%、福晨化学试剂有限公司)、过氧化氢溶液( $\text{H}_2\text{O}_2$ 、30%、天津市风船化学试剂科技有限公司)、Nafion 溶液(Nafion、5 wt%、美国 DuPont 公司)、高纯二氧化碳( $\text{CO}_2$ 、99.999%、涿州市北温工业气体销售有限公司), 实验中所用的试剂未经任何额外处理, 实验用水均为去离子水。

### 2.2. $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 的制备

将 1 mol  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2 mol  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 5 mmol 尿素混合在 17.5 ml 去离子水和 2.5 ml 无水乙醇中, 充分搅拌得到红色溶液。将溶液转移到 50 ml 特氟龙水热釜中, 120℃加热 5 h 后降至室温, 通过离心收集产物, 用无水乙醇洗涤数次, 冷冻干燥 12 h, 得到粉色前体粉末。将前体粉末在空气氛围下 400℃退火 2 h, 升温速率为  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 得到  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  黑色粉末[11]。

配置 1.5% 和 0.75% 浓度的双氧水, 将 500 mg  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  混入溶液刻蚀 1 min 后, 离心收集产物, 用去离子水和乙醇洗涤数次, 冷冻干燥, 收集最终产物为黑色粉末  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-1.5}$  和  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-0.75}$ 。

### 2.3. 样品结构和光催化性能测试

通过扫描电子显微镜(SEM)研究了样品的微观形貌。本论文中采用捷克生产的 TESCAN MIRA LMS 型场发射扫描电子显微镜来观察样品的表面微观形貌。制样方法: 取少量干燥后的样品粉末进行研磨, 将其均匀粘贴在导电胶上, 并用洗耳球吹走多余样品, 对样品进行喷金处理以增加样品导电性。

通过 X 射线衍射(XRD)研究了样品的晶体结构。本论文采用 Bruker D8 Advance 型的 X 射线衍射(XRD)分析仪进行测试。X 射线靶源为 Cu 靶,  $K\alpha$  射线( $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ ), 步宽  $0.02^\circ$ , 测试电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描速度为  $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , 扫描范围为  $20^\circ \sim 80^\circ$ 。制样方法: 将样品研磨后得到适于表征的粉末, 将粉末平铺在无反射单晶硅片上, 将其压成薄片进行测试。

光催化还原  $\text{CO}_2$  性能数据由气相色谱仪(GC9790II)分析得出, 光催化反应在石英反应器气固体系中, 将粉末样品在反应器中的石英滤膜上铺开, 加入 0.4 ml 去离子水后向反应器通入高纯  $\text{CO}_2$  气体, 通气 20 分钟后将反应器置于氙灯(Perfect Light PLS-SXE 300+)模拟的太阳光下开始反应, 并每隔 1 小时取 1 ml 反应器内气体通入气相色谱分析气体成分, 氙灯的光功率密度为  $2000 \text{ W/cm}^{-2}$ 。

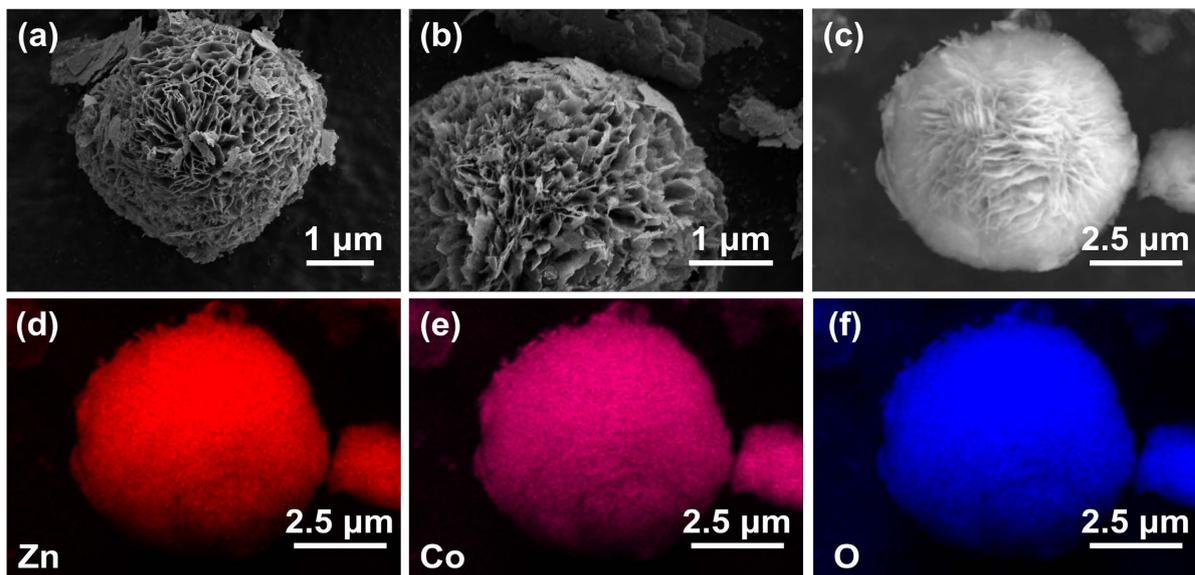
光电化学测试均使用电化学工作站(CHI 760E), 选择三电极体系进行相关测试, 以旋转圆盘电极(RDE)为工作电极, 石墨棒为对电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 电解液为 0.1 mol/L 的无水硫酸钠溶液。测试中的所有电位都转化为可逆氢电极(RHE)电位, 转换公式:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.197 + 0.059 \times \text{pH} \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{RHE}}$  为相对于可逆氢电极的电势(V),  $E_{\text{Ag/AgCl}}$  为实验测得的相对于 Ag/AgCl 参比电极的电位(V), pH 由电解液的 pH 测得。制作电极: 取 0.5 mg 样品溶解在 2 ml 无水乙醇中, 加入 8  $\mu\text{l}$  Nafion 溶液充分

混合后取 10  $\mu\text{l}$  溶液滴在铂碳电极上晾干。

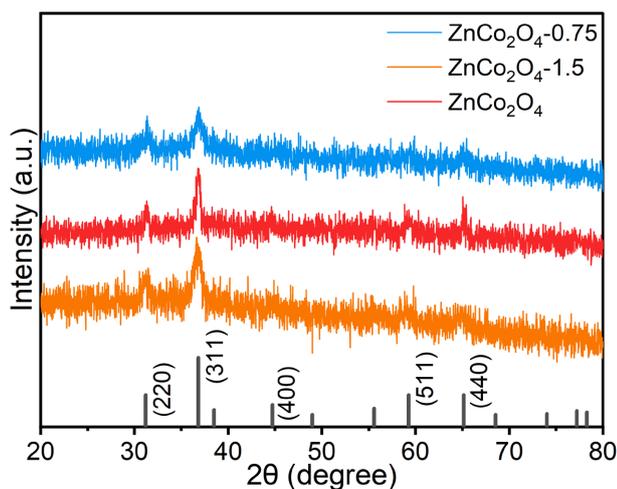
### 3. 结果与讨论



**Figure 1.** Figure 1. Scanning electron microscope (SEM) image of (a)  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  (b)  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-}0.75$  Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) of  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-}0.75$

**图 1.** (a)  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  (b)  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-}0.75$  的扫描电镜(SEM)图像 (c)~(f)  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-}0.75$  的能量色散 X 射线能谱(EDX)

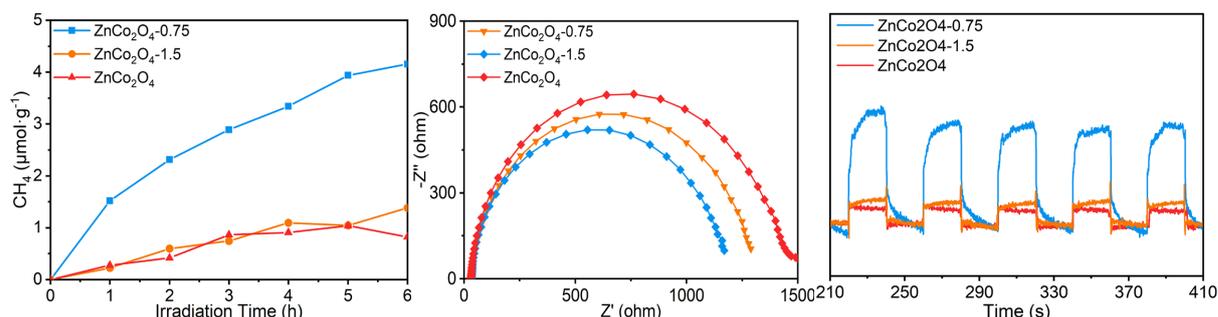
首先,为了得到  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  和  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-}0.75$  的微观形貌,对样品进行了 SEM 表征,由电镜图像(图 1(a)、图 1(b))可以看出,  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  和  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-}0.75$  为纳米片组成的球形态,且通过过氧化氢处理后纳米片变薄,但  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-}0.75$  的整体形貌和尺寸没有发生较大变化。同时刻蚀后的样品如图 1(c)~(f),  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-}0.75$  纳米片表面依然保持着  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  的元素组成,分布均匀,说明过氧化氢处理对纳米片表面有刻蚀作用但不改变  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  的元素组成。



**Figure 2.** X-ray diffraction spectra of  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-}0.75$  and  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-}1.5$

**图 2.**  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-}0.75$  和  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-}1.5$  的 X 射线衍射光谱图像

我们还通过 X 射线衍射光谱(XRD)得到了  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  和  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-0.75}$  的物相结构和组分。 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-1.5}$  和  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-0.75}$  的 XRD 结果如图 2 所示, 结果表明, 刻蚀后的样品仍然保持了  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  的尖晶石结构, 在  $31.21^\circ$ 、 $36.81^\circ$ 、 $44.74^\circ$ 、 $59.28^\circ$  和  $65.15^\circ$ , 分别与  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  (JCPDS PDF#23-1390) 的 (220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面相对应[12]。相比之下刻蚀后的  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-0.75}$  特征峰降低, 说明样品结晶度降低。



**Figure 3.** (a) 5-hour photocatalytic performance data for  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-0.75}$  and  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-1.5}$  (b) electrochemical impedance (EIS) and (c) photocurrent response intensity curves

**图 3.**  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-0.75}$  和  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-1.5}$  的 (a) 5 小时光催化性能数据 (b) 电化学阻抗(EIS) (c) 光电流响应强度曲线

我们在  $\text{CO}_2$  环境下测试评估了  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  的光催化还原  $\text{CO}_2$  性能,  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  和  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-0.75}$  的光催化  $\text{CO}_2$  还原性能如图 3(a)所示。经过过氧化氢刻蚀处理的  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-0.75}$  经过 5 小时光照后共产出  $3.94 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  的  $\text{CH}_4$ , 平均每小时产出甲烷  $0.788 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , 相比于未经过处理的  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  提高了 5 倍, 但经 1.5% 过氧化氢处理后性能没有明显提升。显然, 过氧化氢刻蚀大大提升了催化剂的  $\text{CO}_2$  还原活性, 但过高浓度的过氧化氢刻蚀可能会减少材料表面的活性位点[13]。

为了进一步理解  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-0.75}$  光催化性能提升的原因, 我们通过电化学工作站得到阻抗曲线和光电流响应曲线探究  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  和  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-0.75}$  的阻抗和光电性能。测试数据如图 3(b)、图 3(c)所示。EIS 曲线显示处理前后样品的阻抗变化, 其中  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-0.75}$  相比  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  阻抗减小, 更有利于光生电子的传输, 从而提高光催化活性。对比刻蚀前后样品的光电流响应曲线, 经过刻蚀处理后的  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-0.75}$  响应电流相较  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  提升一倍, 这说明刻蚀处理提高了样品表面对可见光的利用, 提高了光生载流子分离效率, 从而提高光催化还原  $\text{CO}_2$  的性能。实验结果一致表明处理后的催化剂的电荷分离效率高于单组分催化剂[2]。

## 4. 结论

综上所述, 本文通过退火和过氧化氢刻蚀的方法对  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  进行表面处理, 得到了  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-0.75}$  光催化剂。表面刻蚀并没有对  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  的形貌特征和晶体结构有过多的影响, 相对于未处理的  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-0.75}$  光催化剂的  $\text{CO}_2$  还原催化活性得到显著提升。光电性能测试表明, 相对可逆氢电极,  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-0.75}$  在中性溶液中阻抗减小, 且光照下的响应电流强度显著提高, 表面刻蚀提高了材料对光的利用效率。刻蚀处理的催化剂  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-0.75}$  在  $\text{CO}_2$  氛围下 5 小时产出  $3.94 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  的  $\text{CH}_4$ , 相较  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  提升了  $2.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 说明  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4\text{-0.75}$  是一种有发展前途的光催化剂。本文研究的工作对表面刻蚀处理光催化剂的制备具有一定参考意义。

## 基金项目

双金属半导体超薄纳米结构促进光催化还原  $\text{CO}_2$  生成多碳产物的研究, 项目批准号: 22202152。

## 参考文献

- [1] Low, J., Yu, J. and Ho, W. (2015) Graphene-Based Photocatalysts for CO<sub>2</sub> Reduction to Solar Fuel. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **6**, 4244-4251. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01610>
- [2] Xu, X., Wang, H., Gao, T., Luo, T., Zvereva, I., Orudzhiev, F., *et al.* (2024) 2D Copper-Porphyrin Metal-Organic Framework Nanosheet-Photosensitized TiO<sub>2</sub> for Efficiently Broadband Light-Driven Conversion of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>. *Solar RRL*, **8**, Article 2400081. <https://doi.org/10.1002/solr.202400081>
- [3] Xu, L., Li, L., Yu, L. and Yu, J.C. (2022) Efficient Generation of Singlet Oxygen on Modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Photocatalyst for Preferential Oxidation of Targeted Organic Pollutants. *Chemical Engineering Journal*, **431**, Article 134241. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134241>
- [4] Zhou, Y., Wang, Z., Huang, L., Zaman, S., Lei, K., Yue, T., *et al.* (2021) Engineering 2D Photocatalysts toward Carbon Dioxide Reduction. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article 2003159. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003159>
- [5] Zhao, C., Zhou, A., Dou, Y., Zhou, J., Bai, J. and Li, J. (2021) Dual MOFs Template-Directed Fabrication of Hollow-Structured Heterojunction Photocatalysts for Efficient CO<sub>2</sub> Reduction. *Chemical Engineering Journal*, **416**, Article 129155. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129155>
- [6] Li, X., Li, Y., Guo, X. and Jin, Z. (2023) Design and Synthesis of ZnCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CdS for Substantially Improved Photocatalytic Hydrogen Production. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, **17**, 606-616. <https://doi.org/10.1007/s11705-022-2233-4>
- [7] Yang, H., Zhang, D., Luo, Y., Yang, W., Zhan, X., Yang, W., *et al.* (2022) Highly Efficient and Selective Visible-Light Driven Photoreduction of CO<sub>2</sub> to CO by Metal-Organic Frameworks-Derived Ni-Co-O Porous Microrods. *Small*, **18**, Article 2202939. <https://doi.org/10.1002/smll.202202939>
- [8] Zhu, J., Qian, J., Peng, X., Xia, B. and Gao, D. (2023) Etching-Induced Surface Reconstruction of NiMoO<sub>4</sub> for Oxygen Evolution Reaction. *Nano-Micro Letters*, **15**, Article No. 30. <https://doi.org/10.1007/s40820-022-01011-3>
- [9] Zhang, S., Zhang, S. and Song, L. (2015) Co(II)-Grafted Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Photocatalysts with Unexpected Photocatalytic Ability: Enhanced Photogenerated Charge Separation Efficiency, Photocatalytic Mechanism and Activity. *Journal of Hazardous Materials*, **293**, 72-80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.047>
- [10] Liu, Y., Wang, M., Li, D., Fang, F. and Huang, W. (2021) Engineering Self-Doped Surface Defects of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets for Enhanced Photocatalytic Efficiency. *Applied Surface Science*, **540**, Article 148330. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148330>
- [11] Li, X., Zhang, M., Wu, L., Fu, Q. and Gao, H. (2019) Annealing Temperature Dependent ZnCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanosheet Arrays Supported on Ni Foam for High-Performance Asymmetric Supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, **773**, 367-375. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.197>
- [12] Silambarasan, M., Ramesh, P.S., Geetha, D., Ravikumar, K., Ali, H.E., Algarni, H., *et al.* (2021) A Facile Preparation of Zinc Cobaltite (ZnCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Nanostructures for Promising Supercapacitor Applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **31**, 3905-3920. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02077-z>
- [13] Shen, Z., Huang, J., Chen, J. and Li, Y. (2022) Phase Segregation via Etching-Induced Cation Migration in CoS<sub>x</sub>-ZnS Nanoarchitectures for Solar Hydrogen Evolution. *Catalysis Science & Technology*, **12**, 1408-1417. <https://doi.org/10.1039/d1cy02158c>