

CuO/ZnO 复合光催化材料研究进展

唐 茂 薛 娅 向丹丹 马 洋 朱晓东*

(成都大学机械工程学院, 成都 610106)

摘 要 ZnO 具有光催化活性强、热稳定性高、无毒无污染等优点,是研究最广泛的光催化材料之一。ZnO 禁带宽度大,只能吸收紫外光,太阳能利用率低;且其光生电子易与空穴复合,量子效率低。CuO 作为一种窄带隙半导体,与 ZnO 复合形成半导体异质结,不仅可以提高太阳光利用率,而且能加快载流子转移,提高光催化性能。介绍了 CuO/ZnO 复合光催化材料的制备方法,综述了国内外 CuO/ZnO 复合光催化材料的研究进展,并展望了其未来研究方向。

关键词 氧化铜/氧化锌复合材料,光催化性能,半导体异质结

中图分类号 O614.2

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0051-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.012

Research progress on CuO/ZnO composite photocatalytic material

Tang Mao Xue Ya Xiang Dandan Ma Yang Zhu Xiaodong

(College of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106)

Abstract ZnO has been widely studied as a photocatalytic material due to its high photocatalytic activity, high thermal stability, non-toxic and pollution-free. ZnO has a wide band gap, which can only absorb ultraviolet light and has low solar energy utilization rate. Moreover, the photogenerated electrons are easy to recombine with holes, and the quantum efficiency is low. As a narrow band gap semiconductor, CuO can improve the utilization rate of sunlight, accelerate the carrier transfer and improve the photocatalytic performance when it is combined with ZnO to form a semiconductor heterojunction. The research progress on CuO/ZnO composites in photocatalysis was reviewed according to different preparation methods.

Key words CuO/ZnO composite material, photocatalytic performance, semiconductor heterojunction

随着人口的增加和工业的发展,污染物的排放越来越多,如何高效、经济地处理各种污染物,成为关系国家经济快速、健康发展的重大议题。半导体光催化氧化技术利用太阳光在催化剂表面产生氢氧自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)等强氧化性基团,可以将绝大部分有机污染物降解为 CO_2 和水,且不会产生其他中间污染物,该技术在环保领域具有广阔的应用前景^[1-3]。氧化锌(ZnO)具有光催化活性高、易制备、热稳定性好等优点,成为除 TiO_2 外研究最为广泛的光催化材料之一^[4-7]。纯 ZnO 禁带宽度为 3.37 eV,只能吸收波长小于 378 nm 的紫

外线,太阳光利用率低^[6]。此外,纯 ZnO 光生电子易与空穴复合,使得迁移到颗粒表面发生氧化还原反应的载流子减少,因此量子效率低^[8]。对纯 ZnO 进行改性能提高光催化性能,常用的改性方法有离子掺杂^[9]、半导体复合^[10]、贵金属修饰^[11]等。ZnO 与其他半导体复合改性时,由于能带位置不同,因此可以加快光生电子与空穴在界面的转移,提高量子效率^[12-13]。ZnO 与窄禁带半导体复合,不仅能增加可见光吸收,而且可以提高太阳光利用率^[14]。氧化铜(CuO)作为一种窄带隙半导体,与 ZnO 复合形成半导体异质结,既能加快载流子转移,又可以扩大可

收稿日期:2020-11-17;修回日期:2021-03-06

基金项目:四川省科技厅应用基础研究项目(19YJ0664);成都大学大学生创新计划项目(S202011079053);四川省高等教育人才培养质量和教学改革项目(JG2018-768)

作者简介:唐茂(1973-),男,硕士研究生,副教授,主要研究方向为智能材料设计,E-mail:tangmao@cdu.edu.cn。

通讯作者:朱晓东(1984-),男,副教授,从事光催化材料的制备与性能研究工作,E-mail:xiaodangjia21@126.com。

见光响应范围,表现出良好的光催化活性^[15-16]。

制备方法和制备过程对光催化材料的结晶性、形貌、比表面积等有重要影响。根据制备方法的不同,笔者综述了国内外 CuO/ZnO 复合光催化材料的研究进展。

1 CuO/ZnO 复合光催化材料的制备方法及其研究发展

1.1 水热法

水热法是在高温高压条件下使得前驱体溶解、形核、生长,得到的材料一般无需后续煅烧过程。水热法有利于制备特殊形貌的光催化材料,常见的 CuO/ZnO 复合光催化材料的形貌包括颗粒^[16]、三维花朵^[17-18]、微球^[19-20]、纳米片^[21]等。

Xu 等^[16]以硝酸锌、硝酸铜、六亚甲基四胺为原料,采用水热法得到类球状 CuO/ZnO 复合光催化材料。与纯 ZnO 相比,CuO 与 ZnO 形成异质结后,减少了光生电子与空穴的复合,提高了可见光的吸收,因此显示出更高的光催化活性。在此基础上,课题组还研究了 CuO/ZnO 复合光催化材料中两相对含量对光催化性能的影响。实验结果表明,当 Cu 与 Zn 摩尔比为 5:10 时,复合材料的光催化活性最高。当 CuO 含量过高时,会在 ZnO 颗粒表面形成遮蔽效应,阻碍光源的吸收,造成复合材料光催化活性下降。Mardikar 等^[18]采用水热法合成了三维花朵状 CuO/ZnO 复合光催化材料。紫外-可见漫反射谱分析表明 CuO/ZnO 复合光催化材料较纯 ZnO 发生红移,禁带宽度由 3.07eV 减小到 2.61eV,可见光利用率提高;荧光光谱(PL)分析表明,CuO/ZnO 复合光催化材料光生电子与空穴的复合率更低,量子效率得到提高。ZnO 与 CuO 复合后,复合材料的一级反应速率常数由 0.033min^{-1} 提升至 0.099min^{-1} 。此外,课题组还研究了 pH 与催化剂用量对光催化活性的影响。结果表明碱性环境中复合材料的光催化剂活性高于酸性环境,pH=12 时,光催化活性最高;当目标污染物用量为 100mg/L、催化剂用量为 50mg 时,降解率最高。Mansournia 等^[19]在 ZnO 表面沉积 CuO 层,制备了微球状 CuO/ZnO 复合光催化材料(内部为 ZnO、外部为 CuO)。结果表明复合材料的可见光吸收明显增加,反应 90min 后,对亚甲基蓝(MB)的降解率由 43% (纯 ZnO 降解率)提高到 96%。Chen 等^[20]采用水热法制备了直径约为 4 μm 、形貌为中空微球的

CuO/ZnO 复合光催化材料,复合材料在太阳光以及可见光照射下比纯 ZnO 有更高的光催化活性。谢亮等^[21]以十六烷基三甲基溴化铵为生长调节剂,采用水热法合成了 CuO/ZnO 复合光催化材料。复合材料形貌呈片状和颗粒状,其中纳米片直径为 200~500nm,颗粒粒径为 50~100nm。X 射线能量色散谱仪(EDS)扫描显示片状为 ZnO,颗粒为 CuO。与纯 ZnO 相比,CuO/ZnO 复合光催化材料对可见光的吸收明显增加。PL 分析表明 CuO 与 ZnO 摩尔比为 0.05 时,PL 峰强度最低,光生电子与空穴的分离效果最好。光催化实验结果表明,CuO 与 ZnO 摩尔比为 0.05 时,CuO/ZnO 复合光催化材料光催化活性最高,与 PL 分析结果吻合。采用水热法制备的 CuO/ZnO 复合光催化材料有良好的循环使用性能,重复使用 4 次后,对甲基橙(MO)的降解率维持在 80%以上。

1.2 共沉淀法

共沉淀法是指在溶液中存在 2 种或多种金属离子时,加入沉淀剂反应后得到化学成分均匀的纳米粉体,这是制备 2 种或多种金属氧化物纳米材料的重要途径,在 ZnO 基纳米光催化剂的合成中应用广泛^[13-14,22-26]。Li 等^[22]以氯化锌和硫酸铜为原料,以氢氧化钠为沉淀剂制备了 CuO/ZnO 复合光催化材料,复合材料结构呈花状 ZnO 中穿插 CuO 纳米片的三维结构。Gajendiran 等^[23]以乙酸锌、乙酸铜为原料,采用氢氧化钠作为沉淀剂制备了粒径为 10~50nm 的球形 CuO/ZnO 复合光催化材料。Sahu 等^[24]以乙酸锌、乙酸铜为原料,采用氢氧化钾作为沉淀剂制备了纳米片状 CuO/ZnO 复合光催化材料。Das 等^[25]以氯化铜、硫酸锌为原料,加入氢氧化钠制备了 CuO/ZnO 复合光催化材料。扫描电子显微镜及 EDS 分析结果表明,复合材料由花状的 ZnO 与树叶状的 CuO 构成;X 射线衍射(XRD)分析结果显示复合材料的结晶度和纯度高,只有 CuO 和 ZnO 相,未生成其他副产物。纯 ZnO 和 CuO/ZnO 复合光催化材料的禁带宽度分别为 3.27eV、3.22eV,ZnO 与 CuO 复合后未明显提高可见光利用率。但是 CuO 与 ZnO 形成了 p-n 异质结,有利于降低光生电子与空穴的复合率,这是复合材料具有高催化活性的主要原因。朱婉婷等^[26]以硝酸铜、硝酸锌等为原料制备了 CuO/ZnO 复合光催化材料。谢乐公式计算结果表明 ZnO 晶粒粒径为 57.6nm,CuO 晶粒粒径为 28.5nm。CuO/ZnO 复

合光催化材料的可见光吸收较纯 ZnO 明显增加,且棒状的 CuO 与椭圆状的 ZnO 形成异质结,产生了新的电子传输通道,有利于提高光催化效率。该课题组还对 CuO/ZnO 复合光催化材料降解盐酸四环素的影响因素,如煅烧温度、CuO 负载量、催化剂用量、过氧化氢用量、盐酸四环素初始质量浓度等进行了详细研究。结果表明:温度升高有利于完善晶体结构,但是温度过高会增大晶粒粒径,导致复合材料比表面积减小;温度为 500℃ 时,目标污染物去除率最高;当 CuO 与 ZnO 摩尔比为 2:10 时,复合材料光催化活性最高。原因是 Cu^{2+} 能取代 Zn^{2+} 进入 ZnO 晶格,抑制载流子复合;CuO 含量过高,复合率反而上升。催化剂用量低于 0.2g/L 时,随着其用量增加目标污染物去除率明显提高;超过 0.2g/L 后,增加催化剂用量,光催化效率几乎没有明显的提升。过氧化氢用量为 0.1g/L 时,目标污染物去除率明显提升,继续增加用量,去除率无明显变化。盐酸四环素初始质量浓度为 0.02g/L 时,目标污染物去除率最高,但盐酸四环素初始质量浓度过高会遮蔽光源,不利于提高去除率。最终通过正交试验确定了最佳制备条件:催化剂用量 0.15g/L、盐酸四环素初始质量浓度 0.025g/L、煅烧温度 550℃、CuO 与 ZnO 摩尔比 1:10、过氧化氢质量浓度 0.5g/L。在上述条件下,反应 3.5h 后,目标污染物去除率高达 93%。

1.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法因具有工艺简单、产物纯度高、粒径分布均匀、易于掺杂改性等优点,在 ZnO 基光催化材料制备领域得到广泛应用^[27-31]。Abdul 等^[29]以硝酸锌、硝酸铜为原料,三乙醇胺为乳化活性剂,采用溶胶-凝胶法结合超声处理制备了 CuO/ZnO 纳米颗粒。Muzakki 等^[30]采用溶胶-凝胶法制备了 CuO/ZnO 复合光催化材料。光催化实验表明:CuO 负载量对光催化活性影响较大,CuO 与 ZnO 摩尔比为 1:10 时,复合材料光催化活性最高;进一步提高 CuO 负载量会覆盖 ZnO 表面,减少反应活性位点,不利于光催化活性的提高。Shavisi 等^[31]采用溶胶-凝胶法制备了 CuO/ZnO 粉体,将其负载在陶瓷片基体上,得到复合光催化材料。与 ZnO/陶瓷复合材料相比,CuO/ZnO/陶瓷复合材料的可见光利用率更高,抑制光生电子与空穴的复合效果更好,因此具有更高的光催化活性。苗慧等^[28]采用溶胶-凝胶法分别制备了 ZnO 和 CuO/ZnO 光催化

剂,将 CuO/ZnO 与碳纳米管(CNTs)复合,制备了 CuO/ZnO/CNTs 复合光催化材料。在 CuO 与 ZnO 复合的基础上,CuO/ZnO/CNTs 复合光催化材料能进一步提高可见光吸收与载流子分离率,因此光催化性能最佳。在紫外光照射下反应 60min 后 MO 被完全降解;在可见光照射下反应 180min 后,复合材料对 MO 的降解率达到 80%。

1.4 其他制备方法

除上述方法外,制备 CuO/ZnO 复合光催化材料的方法还包括电沉积法^[32-33]、微波法^[34]、固相研磨法^[35]、热分解法^[36]、燃烧法^[37]等。

Wei 等^[32]采用阴极电沉积法在氧化铟锡(ITO)玻璃基板上沉积了 CuO/ZnO 复合薄膜。当 Cu 与 Zn 摩尔比为 0.02 时,与纯 ZnO 相比,复合薄膜表面形貌没有发生明显变化,均为片状。当 Cu 与 Zn 摩尔比为 0.73 时,复合薄膜表面出现花朵状形貌;当 Cu 与 Zn 摩尔比为 1.1 时,复合薄膜表面形貌同时呈现谷粒状和鳞片状。对 Cr^{6+} 的降解实验表明,Cu 与 Zn 摩尔比为 0.73 时,复合薄膜的光催化性能最好。Hassanpour 等^[34]将乙酸铜、乙酸锌溶于乙二醇中,然后进行微波处理,于 400℃ 煅烧 2h 得到中空微球状 CuO/ZnO 复合光催化材料。XRD 分析结果表明:制备的 CuO/ZnO 复合光催化材料纯度高,未出现其他物相;复合材料中 CuO 与 ZnO 的禁带宽度分别为 2.96eV、4.0eV。对制备工艺进行优化,结果表明在微波时间 10min、功率 900W 条件下,制备的 CuO/ZnO 复合光催化材料活性最高,光照 120min 后对罗丹明 B(RhB)和 MB 的降解率分别为 41%、73%。Wu 等^[35]采用固相研磨法制备了 CuO/ZnO 复合光催化材料。CuO 禁带宽度小,能够吸收可见光,由于 CuO 与 ZnO 导带价带位置有差异,使得光生电子与空穴在两相界面的迁移加快,量子利用率更高;ZnO 与 CuO 复合后,纯 ZnO 样品的比表面积由 27m²/g 增加到 61m²/g,因此 CuO/ZnO 复合光催化材料的光催化活性高于纯 ZnO。循环使用 3 次后,复合材料的光催化效率没有明显下降,表明该方法制备的复合光催化材料具有长期使用的潜力。Saravanan 等^[36]采用热分解法制备了 CuO/ZnO 复合光催化材料。结果表明随着 CuO 含量的增加,复合材料逐渐由纳米棒转变为纳米颗粒,可见光吸收也进一步增加。光催化实验表明 CuO 与 ZnO 质量比为 5:95 时,对 MO 的降解率最高;进一步提高 CuO 含量会降低光

生电子与空穴的分离率,不利于光催化降解过程。Sherly 等^[37]采用燃烧法合成了 CuO/ZnO 复合光催化材料,将其用于过氧化二异丙苯(2,4-DCP)的降解。结果表明 Cu 与 Zn 摩尔比为 1:2 时,PL 峰强度最低,此时对光生电子与空穴复合的抑制效果最佳,复合材料表现出最高的光催化活性。在 pH=7、粉体用量为 50mg、2,4-DCP 初始质量浓度为 500mg/L 条件下,复合材料光催化活性最高。循环使用 4 次后,复合材料光催化效率未明显下降,表现出良好的循环使用性能。

2 结语

窄禁带的 CuO 与 ZnO 复合后,不仅能提高可见光利用率,还能加快光生电子与空穴的转移,提高量子效率,表现出更高的光催化活性。由于采用不同方法制备的 CuO/ZnO 复合光催化材料在晶粒粒径、表面形貌、光学性质等方面都存在差异,导致 CuO 最佳含量、pH、光催化剂量、污染物初始质量浓度各不相同,因此寻找最佳的制备工艺是制备高活性 CuO/ZnO 复合光催化材料的研究重点。另外,以 CuO/ZnO 复合光催化材料为基质材料,进行离子掺杂、贵金属沉积等改性处理,进一步提升复合材料的光催化性能将是未来的研究方向。

参考文献

- [1] Ravishankar T N, Nagaraju G, Dupont J. Photocatalytic activity of Li-doped TiO₂ nanoparticles: synthesis via ionic liquid-assisted hydrothermal route[J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 78: 103-111.
- [2] Singh J, Manna A K, Soni R K. Bifunctional Au-TiO₂ thin films with enhanced photocatalytic activity and SERS based multiplexed detection of organic pollutant[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30: 16478-16493.
- [3] Li Y W, Bu Y Z, Liu Q, et al. High photocatalytic activities of zinc oxide nanotube arrays modified with tungsten trioxide nanoparticles[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39: 54-62.
- [4] 于晓彩, 刘京华, 王力萍, 等. 纳米 ZnO 光催化处理养殖废水中盐酸四环素污染的研究[J]. *应用化工*, 2018, 47(12): 2586-2589.
- [5] 张凯龙, 施妙艳, 倪貌貌, 等. 优化内浸式 Ce 掺杂 ZnO 光催化降解罗丹明 B[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(4): 1447-1455.
- [6] Sampaio M J, Lima M J, Baptista D L, et al. Ag-loaded ZnO materials for photocatalytic water treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 318: 95-102.
- [7] Sun Y B, Xia T, Wu H, et al. Effects of nano zinc oxide as an alternative to pharmacological dose of zinc oxide on growth performance, diarrhea, immune responses, and intestinal microflora profile in weaned piglets[J]. *Animal Feed Science and Technology*, 2019, 258: 114312.
- [8] 邹胡希智, 冯霞, 王占强, 等. Cu@ZnO/Ag 花簇型三元异质结构纳米复合材料的合成及其光催化性能的研究[J]. *当代化工*, 2019, 48(10): 2249-2253.
- [9] Beura R, Pachiappan R, Thangadurai P. A detailed study on Sn⁴⁺ doped ZnO for enhanced photocatalytic degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 433: 887-898.
- [10] Chang Y C. Complex ZnO/ZnS nanocable and nanotube arrays with high performance photocatalytic activity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 664: 538-546.
- [11] Jaramillo-Páez C A, Navio J A, Hidalgo M C, et al. ZnO and Pt-ZnO photocatalysts: characterization and photocatalytic activity assessing by means of three substrates[J]. *Catalysis Today*, 2018, 313: 12-19.
- [12] Li X J, Wang C, Xia N, et al. Novel ZnO-TiO₂ nanocomposite arrays on Ti fabric for enhanced photocatalytic application[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1148: 347-355.
- [13] Lin J J, Luo Z Z, Liu J J, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution by using ZnO-SnO₂ nanocomposites[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, 87: 24-31.
- [14] Reddy C V, Babu B, Shim J. Synthesis optical properties and efficient photocatalytic activity of CdO/ZnO hybrid nanocomposite[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, 112: 20-28.
- [15] Zhu L Y, Li H, Liu Z R, et al. Synthesis of 0D/3D CuO/ZnO heterojunction with enhanced photocatalytic activity[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(17): 9531-9539.
- [16] Xu L H, Zhou Y, Wu Z J, et al. Improved photocatalytic activity of nanocrystalline ZnO by coupling with CuO[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 106: 29-36.
- [17] Zhang J N, Chen T H, Yu J H, et al. Enhanced photocatalytic activity of flowerlike CuO-ZnO nanocomposites synthesized by one-step hydrothermal method[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27: 10667-10672.
- [18] Mardikar S P, Kulkarni S, Adhyapak P V. Sunlight driven highly efficient degradation of methylene blue by CuO-ZnO nanoflowers[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8: 102788.
- [19] Mansournia M, Ghaderi L. CuO@ZnO core-shell nanocomposites: novel hydrothermal synthesis and enhancement in photocatalytic property[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 691: 171-177.
- [20] Chen C S, Liu X Y, Fang Q, et al. Self-assembly synthesis of CuO/ZnO hollow microspheres and their photocatalytic performance under natural sunlight[J]. *Vacuum*, 2020, 174: 109198.
- [21] 谢亮, 王平, 李之锋, 等. CuO/ZnO 复合光催化剂的制备和性能[J]. *材料研究学报*, 2019, 33(10): 728-734.
- [22] Li B X, Wang Y F. Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuO nanocomposite[J]. *Superlattices and Microstructures*

- tures, 2010, 47: 615-623.
- [23] Gajendiran J, Rajendran V. Synthesis and characterization of coupled semiconductor metal oxide (ZnO/CuO) nanocomposite[J]. Materials Letters, 2014, 116: 311-313.
- [24] Sahu K, Bisht A, Sini Kuriakose, et al. Two-dimensional CuO-ZnO nanohybrids with enhanced photocatalytic performance for removal of pollutants[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2020, 137: 109223.
- [25] Das S, Srivastava V C. Hierarchical nanostructured ZnO-CuO nanocomposite and its photocatalytic activity[J]. Journal of Nano Research, 2015, 35: 21-26.
- [26] 朱婉婷, 于晓彩, 田思瑶, 等. CuO/ZnO 复合光催化剂降解海水养殖废水中盐酸四环素[J]. 环境污染与防治, 2020, 42(3): 305-309; 316.
- [27] 樊青青, 李东宁, 李俊红. 溶胶-凝胶法制备掺钒 ZnO 纳米粉[J]. 压电与声光, 2019, 41(1): 61-63; 67.
- [28] 苗慧, 周绪鑫, 张陈陈, 等. ZnO/CuO/CNTs 复合材料的制备及性能[J]. 化工新型材料, 2017, 45(5): 87-89.
- [29] Abdul Rahman I B, Ayob M T M, Mohamed F, et al. Synthesis and characterization of ZnO, CuO and CuO/ZnO nanoparticles by a novel sol-gel route under ultrasonic conditions[J]. Advanced Materials Research, 2012, 545: 64-70.
- [30] Muzakki A, Shabrany H, Saleh R. Synthesis of ZnO/CuO and TiO₂/CuO nanocomposites for light and ultrasound assisted degradation of a textile dye in aqueous solution[J]. AIP Conference Proceedings, 2016, 1725: 4945505.
- [31] Shavisi Y, Sharifnia S, Mohamadi Z. Solar-light-harvesting degradation of aqueous ammonia by CuO/ZnO immobilized on pottery plate: linear kinetic modeling for adsorption and photocatalysis process[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4: 2736-2744.
- [32] Wei S Q, Chen Y Y, Ma Y Y, et al. Fabrication of CuO/ZnO composite films with cathodic co-electrodeposition and their photocatalytic performance[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, 331: 112-116.
- [33] Paz D S, Foletto E L, Bertuol D A, et al. CuO/ZnO coupled oxide films obtained by the electrodeposition technique and their photocatalytic activity in phenol degradation under solar irradiation[J]. Water Science and Technology, 2013, 68: 1031-1036.
- [34] Hassanpour M, Safardoust-Hojaghan H, Salavati-Niasari M, et al. Nano-sized CuO/ZnO hollow spheres: synthesis, characterization and photocatalytic performance [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28: 14678-14684.
- [35] Wu F S, Wang X H, Hu S Z, et al. Solid-state preparation of CuO/ZnO nanocomposites for functional supercapacitor electrodes and photocatalysts with enhanced photocatalytic properties[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(51): 30098-30108.
- [36] Saravanan R, Karthikeyan S, Gupta V K, et al. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination[J]. Materials Science and Engineering C, 2013, 33: 91-98.
- [37] Sherly E D, Judith Vijaya J, John Kennedy L. Visible-light-induced photocatalytic performances of ZnO-CuO nanocomposites for degradation of 2,4-dichlorophenol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36: 1263-1272.
- ~~~~~
- (上接第 50 页)
- [24] Miao J T, Yuan L, Guan Q, et al. Biobased heat resistant epoxy resin with extremely high biomass content from 2,5-furandicarboxylic acid and eugenol[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(8): 7003-7011.
- [25] Dai J, Peng Y, Teng N, et al. High-performing and fire-resistant biobased epoxy resin from renewable sources[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(6): 7589-7599.
- [26] Wan J, Gan B, Li C, et al. A Sustainable, eugenol-derived epoxy resin with high biobased content, modulus, hardness and low flammability: synthesis, curing kinetics and structure-property relationship[J]. Chem Eng J, 2016, 284: 1080-1093.
- [27] Wan J, Gan B, Li C, et al. A novel biobased epoxy resin with high mechanical stiffness and low flammability: synthesis, characterization and properties[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(43): 21907-21921.
- [28] Kausar A, Rafique I, Anwar Z, et al. Recent developments in different types of flame retardants and effect on fire retardancy of epoxy composite[J]. Polym-Plastics Technol Eng, 2016, 55(14): 1512-1535.
- [29] Wang W J, Perng L H, Hsiue G H, et al. Characterization and properties of new silicone-containing epoxy resin[J]. Polymer, 2000, 41(16): 6113-6122.
- [30] Franchini E, Galy J, Gérard J F, et al. Influence of POSS structure on the fire retardant properties of epoxy hybrid networks[J]. Polym Degrad Stab, 2009, 94(10): 1728-1736.
- [31] Li C, Fan H, Aziz T, et al. Biobased epoxy resin with low electrical permittivity and flame retardancy: from environmental friendly high-throughput synthesis to properties[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(7): 8856-8867.
- [32] Velencoso M M, Battig A, Markwart J C, et al. Molecular fire-fighting-how modern phosphorus chemistry can help solve the challenge of flame retardancy[J]. Angew Chemie Int Ed, 2018, 57(33): 10450-10467.
- [33] Ma S Q, Liu X Q, Jiang Y H, et al. Synthesis and properties of phosphorus-containing bio-based epoxy resin from itaconic acid[J]. Sci China Chem, 2014, 57(3): 379-388.
- [34] Lligadas G, Ronda J, Galià M, et al. Development of novel phosphorus-containing epoxy resins from renewable resources[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2006, 44(23): 6717-6727.
- [35] Qi M, Xu Y J, Rao W H, et al. Epoxidized soybean oil cured with tannic acid for fully bio-based epoxy resin[J]. RSC Adv, 2018, 8(47): 26948-26958.