

三维分级结构纳米 ZnO 光催化功能材料的研究进展

黄慧玲 潘明珠*

(南京林业大学材料科学与工程学院,南京 210037)

摘 要 以三维分级结构纳米 ZnO 光催化材料为重点,综述了由低维度纳米 ZnO 组装的花状、核壳、阵列和微球等三维分级结构纳米 ZnO 的制备方法,总结了三维分级结构纳米 ZnO 在光催化降解有机污染物、抗菌以及制氢方面的应用。最后指出三维分级结构纳米 ZnO 在组装过程中亟需解决的问题,并对其在光催化领域中的未来发展方向进行了展望。

关键词 三维分级结构,纳米 ZnO,组装,光催化

Research progress in nano-ZnO photocatalytic functional material with three-dimensional hierarchical structure

Huang Huiling Pan Mingzhu

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

Abstract Based on the nano-ZnO photocatalyst materials with three-dimensional hierarchical structure, the latest research achievements in assembling nano-ZnO with complex three-dimensional hierarchical structure by low dimensional nanosized building blocks were summarized. The preparations of four types of nano-ZnO including flower, core shell, arrays and microspheres were mainly introduced. Besides, the applications of nano-ZnO in fields of degradation of organic pollutants, antibacterial and hydrogen production were also discussed. Finally, the problems needed to be solved in the assembling process of nano-ZnO were pointed out, and the future development direction in the field of photocatalysis was prospected.

Key words three-dimensional hierarchical structure, nano-ZnO, assembling, photocatalysis

三维分级结构纳米材料也称块体结构纳米材料,主要是由零维纳米颗粒,一维纳米棒、纳米线、纳米管,二维纳米片、纳米薄膜等低维度纳米尺寸构建单元组装而成^[1-2]。这类材料实现了结构上的层级跨越,其外部尺寸在任一维度都超过了纳米尺度范围(1~100nm),但仍具有纳米尺度的晶粒和结构特征,以及更加优良的整体协同效应^[3]。与传统的零维、一维和二维纳米材料相比,三维分级结构纳米材料被赋予更大的比表面积、更高的孔隙度和渗透性、优异的抗团聚能力、光散射和输送能力。因此,围绕其展开的形貌和尺寸可控的分级结构纳米材料研究也日益广泛,尤其是在宽禁带半导体纳米材料的合

成及应用领域。

纳米 ZnO 作为一种新型无机半导体光催化材料,其物理和化学性质稳定、无毒、具备高电子迁移率和催化活性等优点^[4-5],在生物医学、传感器、太阳能电池和光催化等领域有着广泛的应用,特别是在光催化降解有机污染物方面应用更加突出。越来越多的研究结果显示,形貌和尺寸不同的三维分级结构纳米 ZnO 作为光催化剂在降解有机污染物反应体系中存在差异^[6]。近年来,对于可控三维分级结构纳米 ZnO 的合成方法已有诸多报道,并通过优化制备工艺成功开发出花状、核壳、阵列和微球等三维分级结构纳米 ZnO^[7-10],来提高其应用性能。笔者

基金项目:国家自然科学基金(31670556);南京林业大学杰出青年项目(NLJQ2015-020);江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

作者简介:黄慧玲(1992-),女,硕士研究生,主要从事纳米氧化锌功能应用研究。

联系人:潘明珠,女,博士,副教授,主要从事生物物质复合材料的研究。

综述了近年来国内外关于三维分级结构纳米 ZnO 的制备方法,并对其在光催化降解有机污染物、抗菌和制氢等方面的应用进行了介绍。

1 三维分级结构纳米 ZnO 的合成及形貌调控

目前,关于三维分级结构纳米 ZnO 的制备方法有水热/溶剂热法、溶胶-凝胶法、沉淀法、晶种诱导法和化学气相沉淀法等,按照 ZnO 晶体生长方式的不同可以合成花状、核壳、阵列和微球等三维分级结构纳米 ZnO。

1.1 花状结构

花状结构纳米 ZnO 是由纳米棒或纳米片等通过氢键、静电力或官能团相互作用连接而成。该结构纳米 ZnO 具有比表面积大、活性位点和传输通道多以及光散射能力强等特性,能够有效提高光的催化活性。研究者们采用不同的锌源和添加剂,通过水热/溶剂热法和沉淀法等合成花状结构纳米 ZnO。

Xie 等^[11]以 ZnCl_2 为锌源,采用十二烷基硫酸钠(SDS)为表面活性剂,NaOH 作为沉淀剂,当 $[\text{Zn}^{2+}]$ 与 $[\text{OH}^-]$ 的摩尔比为 1:3 时,制备得到由 ZnO 纳米棒组成的花状 ZnO。紫外光下对甲基橙(MO)的催化降解实验表明,花状 ZnO 对 MO 的降解率大于 80%。梁宇等^[12]采用溶剂热法,以金属 Zn 为原料,乙醇与水体积比为 1:1 的水溶液为溶剂,合成了蒲公英花状 ZnO 纳微结构。该花状 ZnO 由直径为 250nm 的 ZnO 纳米棒组成。Chen 等^[13]利用硝酸对碳纤维进行预处理得到活性炭纤维(ACF),然后以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 为锌源,通过水热法合成了花状 ZnO/ACF 复合材料。该复合材料是由相互交联的 ZnO 纳米棒组成,具有优异的光散射能力,有利于提高光捕获效率。同时,在 ZnO 纳米棒的形成过程中引入 ACF 促进了光生电子的迁移,使得光生载流子有效分离,进而增强了光催化活性。紫外光照下,花状 ZnO/ACF 对 MO 的降解率为 95.5%,活性高于棒状 ZnO/ACF。

Yang 等^[14]以球形纳米纤维素(NCC)为模板,利用沉淀法制备出不同结构和形貌的纳米 ZnO,考察了不同反应温度(90、100、110℃)和不同 pH(9.3、10.5、11)对纳米 ZnO 微观结构的影响。结果表明,当反应温度为 100℃、pH=11 时,所制备的 NCC/ZnO 复合材料为 ZnO 纳米棒组成的花状结构,其对亚甲基蓝(MB)的降解效果最佳。这是因

为其独特的结构特征和 ZnO 与 NCC 表面活性基团间的强静电力作用促进了超氧自由基的生成,提高了光催化活性。

在花状纳米 ZnO 合成过程中,通过调节反应时间、体系酸碱度等可实现构建单元纳米棒与纳米片的相互转变。Navaneethan 等^[15]以三乙胺作为表面活性剂,采用水热法在氟掺杂的锡导电玻璃(FTO)表面合成了花状 ZnO。当水热反应时间由 25h 延长至 40h, ZnO 晶粒逐渐由纳米棒转变为纳米片,这是因为纳米 ZnO 晶核的生成和生长速度取决于水热反应的时间。随着反应时间的延长, ZnO 纳米棒之间相互吸引,发生团聚,使得 ZnO 由纳米棒演变为纳米片。此外, Ovalle-Serrano 等^[16]采用共沉淀法在纤维素表面生成 ZnO 纳米晶,并探究了 $[\text{OH}^-]$ 与 $[\text{Zn}^{2+}]$ 的摩尔比对 ZnO 形貌和结构的影响。沉淀反应过程中, ZnO 晶体 $[001]$ 方向的电荷与纤维素表面的羟基反应速率受体系酸碱度的影响。当 $[\text{OH}^-]$ 与 $[\text{Zn}^{2+}]$ 的摩尔比为 4:1 时, ZnO 晶粒沿 $[001]$ 方向生长速率较快,形成的产物为 ZnO 纳米棒花状结构。当 $[\text{OH}^-]$ 与 $[\text{Zn}^{2+}]$ 的摩尔比增加至 20:1 时, ZnO 晶粒 $[001]$ 方向生长受到抑制,纳米棒花状结构逐渐向纳米片花状结构转变。

Miao 等^[17]以 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料、SDS 为表面活性剂,通过水热法合成由 ZnO 纳米片组成的花状 ZnO。通过添加尿素和六亚甲基四胺(HMT),分别合成了绣球形和玫瑰形花状 ZnO。光催化性能测试表明,玫瑰形和绣球形结构的花状 ZnO 对罗丹明 B(RhB)的降解率分别为 99.84% 和 99.03%。

Collard 等^[18]采用共合成法制备了由 ZnO 纳米片组成的花状 ZnO/SiO₂ 复合材料。该复合材料的比表面积为 124m²/g,孔容量高达 0.60cm³/g。与非花状 ZnO 和商业 ZnO 光催化性能测试相比,花状 ZnO/SiO₂ 在紫外光下对 RhB 的降解效果达到最佳。Yang 等^[19]将 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸和 AgNO₃ 溶解于乙醇与水体积比为 1:5 的水溶液中,用 NaOH 调节溶液 pH=13,利用水热法结合煅烧处理合成了 Ag 掺杂的花状 ZnO,该花状结构是由相互垂直的 ZnO 纳米片组成。其比表面积由最初的 32m²/g 增加至 38m²/g,接触面增多,促进了对染料分子的富集。此外,Ag 的表面等离子体共振(SPR)效应使 ZnO 对可见光吸收增强,促进了光生载流子的分离。可见光下花状 Ag/ZnO 对 MB 的降解率大于 70%。

1.2 核壳结构

核壳结构一般由中心的核以及包覆在外面的壳组成,内核与外壳之间通过物理、化学作用相互连接^[20],由于其独特的结构和良好的理化性能而备受关注。近年来,已成功合成的 ZnO 纳米核壳结构有 ZnO@碳材料、高聚物@ZnO 以及贵金属@ZnO 等。尤其是贵金属@ZnO 核壳结构形成的肖特基异质结,通过两者间的协同作用,可有效抑制纳米 ZnO 光生载流子的复合,增强对可见光的吸收。

Qin 等^[8]采用巯基丙酸为表面活性剂,以 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 为锌源,通过液相法合成了蒲公英状 $\text{Au}@\text{ZnO}$ 异质结核壳结构。这种核壳结构是由 ZnO 纳米棒外壳和 Au 纳米粒内核组成。其生长过程主要包括 Au/ZnO 异质晶种诱导成核、 Au/ZnO 异质晶核自组装排列和 ZnO 纳米棒沿 Au 纳米粒径向外延生长。 $\text{Au}@\text{ZnO}$ 核壳结构可有效避免 ZnO 纳米棒的团聚,并且具有优越的光散射能力。同时 Au 纳米粒与 ZnO 形成的肖特基异质结促进光生载流子有效分离,提高了对光量子的利用。光催化实验结果显示,核壳结构 $\text{Au}@\text{ZnO}$ 的光催化效率是非核壳结构 $\text{Au}@\text{ZnO}$ 的 2 倍。

Li 等^[21]采用 ZnCl_2 作为纤维素的溶剂和锌源,通过溶胶和水热共合成法制得核壳结构的纤维素@ZnO 复合材料。反应体系中纤维素的溶解速率高于其表面 ZnO 的生成速率,充当核壳结构的内核,而厚度小于 100nm 的 ZnO 纳米片自发团聚在纤维素表面,充当外壳^[22]。这种复合材料由于稳定性高、可回收、易降解等优点在光催化方面存在潜在的应用价值。

1.3 阵列结构

阵列结构^[23]是由均匀分布且垂直于基片的纳米棒、纳米管或纳米片组成,其中纳米棒阵列较为常见,通过液相法、化学气相沉积法和晶种诱导法等制备而成。ZnO 纳米阵列因巨大的比表面积和高度有序的结构,被赋予优异的光能俘获特性,电荷分离和传递特性,以及与介质密切接触的特性。

Yu 等^[24]利用化学气相沉积法并结合液相法,在三维石墨烯(3DG)表面合成了暴露高活性{0001}面的 3DG/ZnO 纳米棒阵列。这类结构材料由于 2.32nm 的小孔径,抑制了 ZnO 的团聚。3DG 具有高电子迁移率,可有效阻止 ZnO 光生电荷的复合,而且 ZnO 光吸收谱带在 450~700nm 发生红移,提高了对可见光的吸收,光能俘获能力增强。此外,

3DG 与 ZnO 所形成的 C—O 键使得 ZnO 表面氧原子数目减少,降低了光腐蚀现象。可见光照射 4h 后 3DG/ZnO 纳米阵列对 MO 的光催化降解率为 96.8%,重复使用 3 次后光催化性能几乎不变。

张艳娟等^[25]通过化学气相沉积法制备出孔洞为 300~500 μm 骨架完好的 3DG,并采用晶种诱导法在 3DG 表面原位生长直径约为 100nm 的 ZnO 纳米棒阵列,从而制备出高度结晶的 3DG/ZnO 纳米复合材料。Zhi 等^[26]通过溶胶-凝胶法结合水热法合成了蜂窝状 ZnO/沸石纳米片阵列复合材料。紫外光照射 30min 后其对 MB 的降解率高达 90%,是非蜂窝状 ZnO/沸石的 1.3 倍。

1.4 微球结构

ZnO 纳米微球主要是由纳米颗粒组成的多孔材料,具有高对称性、高孔隙度、生物相容性以及优异的光电性能,日益受到研究者的青睐。

Fan 等^[27]用直接沉淀法制备了介孔 ZnO 纳米微球,该微球由平均直径为 18nm 的单分散 ZnO 纳米颗粒组成。ZnO 纳米微球具备 51 m^2/g 的大比表面积和大量表面缺陷,促进了光生载流子的有效分离和染料的富集,增强了对可见光的吸收。光照 60min 后该微球对 RhB 的光催化降解率约为 95%,高于 ZnO 纳米颗粒的 80%、商业 ZnO 的 60%和商业 TiO_2 的 75%。此外,重复使用 7 次后,其催化活性几乎不变。Hu 等^[10]将 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于二甘醇中,并添加表面活性剂油酸胺,120 $^\circ\text{C}$ 下磁力搅拌,经 KOH 溶液调控合成了由 ZnO 纳米颗粒组成的多孔 ZnO 纳米微球。然后将 Au_{25} 纳米团簇分散在二氯甲烷中,并与 ZnO 纳米微球混合制得 ZnO/ Au_{25} 复合材料。由于 Au_{25} 粒子具有较大的功函数,促进了电荷分离,增强了光吸收强度,拓宽了光响应范围。该复合材料在可见光照射下对 RhB 的降解率为 95%,优于纯 ZnO 纳米颗粒。

2 三维分级结构纳米 ZnO 在光催化领域的应用

2.1 光催化降解有机污染物

Sin 等^[28]利用水热法和煅烧处理制得花状 ZnO,该花状结构是由厚度为 88nm 的 ZnO 纳米片组装而成。紫外光照射下对苯酚的降解率达到 80.2%,高于 ZnO 纳米棒的 72.5%和商业 TiO_2 的 61.8%。Thi 等^[29]通过微波法制备出 ZnO/ACF 纳米棒阵列复合材料,紫外光催化四环素的结果表明,

1h 内对四环素的降解率为 99.01%, 是 TiO_2 颗粒 (牌号 P25) 的 1.7 倍。这可能是因为纳米棒阵列结构有利于电子传输以及 ZnO 与 ACF 的协同作用, 增强了 ZnO/ACF 复合材料的光催化性能。Al-Sabahi 等^[30] 采用微波辅助水热法在玻璃基板上合成了 ZnO 纳米棒阵列。可见光催化苯酚实验发现, 当温度为 350℃ 时, 所制备的 ZnO 纳米棒阵列表面缺陷较密, 引入大量氧空位使得 ZnO 带隙变窄, 对可见光吸收增强, 光催化效果最佳, 对苯酚的光催化降解率高于 72%。

2.2 光催化抗菌

Cai 等^[31] 利用水热法合成了由纳米棒、梭形纳米棒和花瓣状纳米片不同低维度 ZnO 组成的花状 ZnO 。研究发现, 三者具有不同的比表面积、孔径和暴露面, 其中花瓣状 ZnO 比表面积最大, 孔径最小, 且光生载流子的复合率低。抑菌圈结果显示, 花状结构 ZnO 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都具有良好的抗菌效果, 抗菌效果由高至低依次是花瓣状 > 梭形 > 棒状。此外, Azizi 等^[32] 采用一步法制备了由 ZnO 纳米颗粒充当内核, Ag 纳米粒团聚在其表面形成的核壳结构 $\text{ZnO}@\text{Ag}$ 。 Ag 的掺杂使 ZnO 纳米颗粒的直径由 45nm 减小至 23nm, 增加了接触面积, 有利于 ZnO 与细菌细胞膜及膜蛋白更好地结合, 破坏其结构, 改善抗菌效果。抑菌圈实验证明, 核壳结构 $\text{ZnO}@\text{Ag}$ 的杀菌效果高于纯 ZnO 纳米颗粒。

2.3 光催化制氢

Sampaio 等^[33] 以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 经水热法结合浸渍法合成了 ZnO 针状纳米棒组成的花状结构 Au/ZnO 。紫外光照射下, 该花状 Au/ZnO 复合材料催化制氢的效率为 $427 \mu\text{mol}/(\text{hg})$, 高于相同方法制备的 ZnO 针状纳米棒和 ZnO 纳米棒的光催化效率。Simon 等^[34] 通过等离子体辅助化学气相沉淀法结合射频磁控溅射技术在 Si 基片上合成了 Ag/ZnO 复合材料, 这种复合材料是由表面沉积 Ag 纳米粒子的 ZnO 纳米棒阵列组成。模拟太阳光下该复合材料分解甲醇产氢的效率可达到 $4 \mu\text{mol}/(\text{hcm}^2)$ 。Daud 等^[35] 以硬脂酸锌为前驱体, 制备出由 ZnO 纳米颗粒组成的 ZnO 微球, 该 ZnO 微球经热分解和自组装两阶段形成。紫外灯照射下, ZnO 微球光催化水解制氢的总量为 $30 \mu\text{L}$, 高于商业 ZnO 的 $14 \mu\text{L}$ 。

3 结语与展望

三维分级结构纳米 ZnO 因其独特的结构和性能成为光催化领域的研究热点。锌源、溶剂、添加剂和反应条件等因素对其形貌和结构的调控具有重要的影响。因此, 寻找简便、温和的制备方法合成形貌均一且微观可控的三维分级结构纳米 ZnO 光催化材料对缓解环境污染和能源紧缺问题是十分重要的。然而, 三维分级结构纳米 ZnO 存在光催化机理不明确、可见光利用率较低且不能广泛应用于工业化生产等问题。因此, 如何通过合理的尺寸和结构设计, 组装得到理化性能优异、可充分利用太阳光的三维分级结构纳米 ZnO 依然是光催化领域今后所要解决的问题。

参考文献

- [1] Xu Q, Lv Y Z, Dong C B, et al. Three-dimensional micro/nanoscale architectures: fabrication and applications [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(25): 10883-10895.
- [2] Shehzad K, Xu Y, Gao C, et al. Three-dimensional macrostructures of two-dimensional nanomaterials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(20): 5541-5588.
- [3] 朱心昆, 陶静梅. 块体纳米结构材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2014, 1-30.
- [4] Kołodziejczak-Radzimska A, Jesionowski T. Zinc oxide-from synthesis to application: a review [J]. *Materials*, 2014, 7(4): 2833-2881.
- [5] 殷巧巧, 乔儒, 童国秀. 离子掺杂氧化锌光催化纳米功能材料的制备及其应用 [J]. *化学进展*, 2014, 26(10): 1619-1632.
- [6] Sun Y H, Chen L M, Bao Y F, et al. The applications of morphology controlled ZnO in catalysis [J]. *Catalysts*, 2016, 6(12): 188-228.
- [7] Navaneethan M, Archanab J, Hayakawa Y. Morphological evolution of monodispersed ZnO nanorods to 3 dimensional hierarchical flowers by hydrothermal growth [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(41): 8246-8249.
- [8] Qin Y, Zhou Y J, Li J, et al. Fabrication of hierarchical core-shell $\text{Au}@\text{ZnO}$ heteroarchitectures initiated by heteroseed assembly for photocatalytic applications [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 418(3): 171-177.
- [9] 鲍艳, 张永辉, 马建中, 等. 一维纳米氧化锌的制备及应用研究进展 [J]. *材料工程*, 2015, 43(2): 103-112.
- [10] Hu J J, Yuan H, Li P, et al. Synthesis and photocatalytic activity of $\text{ZnO}-\text{Au}_{25}$ nanocomposites [J]. *Science China Chemistry*, 2016, 59(3): 277-281.
- [11] Xie J, Li Y T, Zhao W, et al. Simple fabrication and photocata-

- lytic activity of ZnO particles with different morphologies[J]. Powder Technology, 2011, 207(1-3): 140-144.
- [12] 梁宇, 李丽, 林茹, 等. 纳/微蒲公英状氧化锌材料的制备[J]. 化工新型材料, 2011, 39(3): 86-88.
- [13] Chen G H, Wang Y, Dai G L, et al. Immobilization of flower-like ZnO on activated carbon fibre as recycled photocatalysts [J]. Research on Chemical Intermediates, 2016, 42(12): 8227-8237.
- [14] Yang R T, Yu H Y, Song M L, et al. Flower-like zinc oxide nanorod clusters grown on spherical cellulose nanocrystals via simple chemical precipitation method[J]. Cellulose, 2016, 23(3): 1871-1884.
- [15] Navaneethan M, Archanab J, Hayakawaab Y. Morphological evolution of monodispersed ZnO nanorods to 3 dimensional hierarchical flowers by hydrothermal growth[J]. Cryst Eng Comm, 2013, 15(41): 8246-8249.
- [16] Ovalle-Serrano S A, Carrillo V S, Blanco-Tirado C, et al. Controlled synthesis of ZnO particles on the surface of natural cellulosic fibers; effect of concentration, heating and sonication [J]. Cellulose, 2015, 22(3): 1841-1852.
- [17] Miao Y, Zhang H J, Yuan S, et al. Preparation of flower-like ZnO architectures assembled with nanosheets for enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 462(1): 9-18.
- [18] Collard X, Hajj M E, Su B L, et al. Synthesis of novel mesoporous ZnO/SiO₂ composites for the photodegradation of organic dyes[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 184(1): 90-96.
- [19] Yang Y Q, Li H X, Hou F L, et al. Facile synthesis of ZnO/Ag nanocomposites with enhanced photocatalytic properties under visible light[J]. Materials Letters, 2016, 180(10): 97-100.
- [20] 李广录, 何涛, 李雪梅. 核壳结构纳米复合材料的制备及应用[J]. 化学进展, 2011, 23(6): 1081-1088.
- [21] Li X B, Zhang X, Li L C, et al. Preparation of nano-ZnO/re-generated cellulose composite particles via co-gelation and low-temperature hydrothermal synthesis [J]. Materials Letters, 2016, 175: 122-125.
- [22] 黄彪, 卢麒麟, 唐丽荣. 纳米纤维素的制备及应用研究进展[J]. 林业工程学报, 2016, 1(5): 1-9.
- [23] 张跃, 等. 一维氧化锌纳米材料[M]. 北京: 科学出版社, 2010, 133-188.
- [24] Yu M, Ma Y X, Liu J H, et al. Sub-coherent growth of ZnO nanorod arrays on three-dimensional graphene framework as one-bulk high-performance photocatalyst[J]. Applied Surface Science, 2016, 390(12): 266-272.
- [25] 张艳娟, 郭新立, 郝威, 等. 三维石墨烯/氧化锌纳米结构复合材料的制备及其在双氧水检测中的应用[J]. 功能材料, 2015, 26(46): 16142-16145.
- [26] Zhi C L, Zhi F L, Ting C, et al. Photocatalysis of two-dimensional honeycomb-like ZnO nanowalls on zeolite[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 235(1): 257-263.
- [27] Fan F Y, Feng Y J, Tang P G, et al. Facile synthesis and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles self-assembled spherical aggregates [J]. Materials Letters, 2015, 158(11): 290-294.
- [28] Sin J C, Lam S M, Lee K T, et al. Preparation of flower-like ZnO hierarchical structures for photodegradation of phenol under UV irradiation [J]. Research on Chemical Intermediates, 2015, 41(4): 2489-2502.
- [29] Thi V H T, Lee B K. Great improvement on tetracycline removal using ZnO rod-activated carbon fiber composite prepared with a facile microwave method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 324(2): 329-339.
- [30] Al-Sabahi J, Bora T, Al-Abri M, et al. Controlled defects of zinc oxide nanorods for efficient visible light photocatalytic degradation of phenol[J]. Materials, 2016, 9(4): 238-248.
- [31] Cai Q, Gao Y Y, Gao T Y, et al. Insight into biological effects of zinc oxide nanoflowers on bacteria: why morphology matters[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(16): 10109-10120.
- [32] Azizia S, Mohamada R, Rahimc R A, et al. ZnO-Ag core shell nanocomposite formed by green method using essential oil of wild ginger and their bactericidal and cytotoxic effects[J]. Applied Surface Science, 2016, 384(10): 517-524.
- [33] Sampaioa M J, Oliveiraab J W L, Sombriob C I L, et al. Photocatalytic performance of Au/ZnO nanocatalysts for hydrogen production from ethanol [J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 518(5): 198-205.
- [34] Simon Q, Barreca D, Bekermann D, et al. Plasma-assisted synthesis of Ag/ZnO nanocomposites: first example of photo-induced H₂ production and sensing[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(24): 15527-15537.
- [35] Daud S N H M, Hawa C, Chiu W, et al. ZnO nanonails: organometallic synthesis, self-assembly and enhanced hydrogen gas production [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016, 56(11): 228-237.

收稿日期: 2017-03-29

修稿日期: 2017-05-12