

纳米氧化锌的改性及其光催化降解性能研究进展

周先波* 陈嘉磊 胡亚一 刘琦 陈晨

(浙江大学宁波理工学院生物与化学工程分院, 宁波 315100)

摘 要 纳米氧化锌(ZnO)催化剂具有操作简单、应用范围广、无二次污染和环境友好等优点,成为光催化降解水体污染领域的研究热点。研究表明,适当的表面修饰在提高纳米 ZnO 的稳定性和分散性、增加比表面积、拓宽光响应范围、加速光生电子-空穴对的分离、实现催化剂有效回收及增加纳米材料的循环利用等方面有显著作用,可为纳米 ZnO 的光催化性能优化提供参考。

关键词 纳米 ZnO,光催化降解,改性,复合,应用

Research progress on modification of nano-ZnO and its photocatalytic degradation performance

Zhou Xianbo Chen Jialei Hu Yayi Liu Qi Chen Cheng

(School of Biotechnology and Chemical Engineering, Ningbo Institute of Technology,
Zhejiang University, Ningbo 315100)

Abstract Nano-ZnO has attached much attention in photocatalytic degradation of water pollution due to the simple operation, wide application, no secondary pollution and environmentally friendly. The mechanism of photocatalytic degradation was introduced, and the importance of surface modifications were expounded such as morphologies regulation, element doping and material composites. According to recent study, appropriate surface have significant effects on improving the stability and dispersibility of nano-ZnO, increasing the specific surface area, broadening the range of photo-response, accelerating the separation of photogenerated electron hole pairs, realizing effective recovery of catalyst and recycling using. It provided reference for the optimization of photocatalytic performance of nano-ZnO.

Key words nano-ZnO, photocatalytic degradation, modification, composite, application

随着工业的高速发展,有毒有害污染物和有机染料废水不断排出^[1],使水污染等环境问题日益严重。传统的水处理技术,如吸附法、沉淀法、膜分离法、生物法(活性污泥法)等只对有机物进行相间转移,存在效率不高、价格高昂及二次污染等问题。半导体光催化技术利用太阳能通过氧化还原反应降解有机污染物,将其转化为无害物质,具有高效、低能耗、操作简单、无二次污染等优点,是当前有望解决日益严重废水污染问题的新型方法之一,具有良好的应用前景。

常见的半导体光催化剂有 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 ZnS 、 CdS 等金属化合物,它们的能带结构由填满电子的低能价带和空的高能导带构成。当光照射到半导体时,会生成光生电子-空穴对,其中光生空穴发

生氧化反应,光生电子发生还原反应,从而使有机污染物降解^[2]。纳米 ZnO 作为典型的 II-VI 族直接带隙 n 型半导体材料,光催化降解机理与 TiO_2 类似^[3-4],但其量子效率和理论光催化效率高于 TiO_2 ^[5-6];又由于具有无毒性、低成本和高反应性的特点,故在光催化降解环境污染物中,纳米 ZnO 被认为是 TiO_2 的最佳替代品。然而,其实现高效光催化效率还存在一些限制因素,主要是光生电子-空穴对易复合导致量子效率低、带隙宽度较宽、太阳光利用率较低,以及因分散性好而难以回收循环利用等问题,所以纳米 ZnO 的修饰改性成为研究的热点。笔者结合实际应用,对纳米 ZnO 光催化降解有机物的机理以及形貌调控、贵金属沉积、过渡金属掺杂、非金属掺杂,以及多种材料复合^[7-12]

基金项目:“十二五”浙江省实验教学示范中心重点建设项目(浙教办高教[2015]101号)

作者简介:周先波(1973-),女,硕士,实验师,主要研究方向为化学实验教学与管理。

等修饰改性方法的研究进展进行详细介绍,以为纳米 ZnO 的理论研究和实际应用提供参考。

1 表面形貌对纳米 ZnO 催化性能的影响

晶体形貌是影响纳米 ZnO 光催化活性的重要因素,表 1 列出部分已报道的具有不同形貌的纳米 ZnO 材料及其光降解性能。研究表明,纳米 ZnO 的光降解性能与表面形貌、比表面积有关,粒径越小、比表面积越大,催化性能越好。例如,张艳辉等^[13]以 $\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原料,通过改变表面活性剂聚乙二醇(PEG)的种类和用量合成 4 种不同形貌的纳米 ZnO,发现随着平均直径的减小,其对甲基橙的降解能力增强。周靖男等^[14]采用溶剂热和热处理相结合的方法制备了 ZnO 空心球,

其直径为 $1.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$,壁厚为 $200 \sim 400 \text{nm}$,在氙灯照射 90min 后,甲基橙溶液几乎完全被降解,其他染料降解率也能达到 96% 以上。徐航等^[15]利用室温固相合成法合成粒径为 30nm 的纳米 ZnO 粉体,发现其对活性黑 5 的降解率可达 95%。2011 年,Khizar 等^[16]以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和聚乙烯醇为原料,采用改进的溶胶-凝胶法得到 $105 \sim 230 \text{nm}$ 均一大小的纳米 ZnO 粉末,在紫外光照射下,1h 后催化降解酚酞近 90%。王志芳等^[17]以 ZnCl_2 和尿素为原料,采用水热法合成 3D 花形 ZnO 纳米片,其较高的比表面积提高了光催化性能。另外,许多科研工作者还通过改变碱的种类、表面活性剂种类以及合成方法^[18-23]等制备出形貌各异、晶体粒径大小不同的纳米 ZnO,从而改善其光催化性能,提高催化活性。

表 1 表面形貌对纳米 ZnO 光催化性能的影响

序号	形貌	原料及合成方法	平均直径/ nm	光催化性能				参考文献
				催化剂量/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	有机物 种类	浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	降解率/ %	
1	棒状	水热法 $\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、PEG200	10×300				50	[13]
2	锤状多面体	水热法 $\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、PEG400	20	1.0	甲基橙	15	62	[13]
3	椭球形	水热法 $\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、PEG600	20				56	[13]
4	空心球	溶剂热和热处理相结合法 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐	$1500 \sim 2000$	1.0	甲基橙	20	接近 100	[14]
5	粉体	室温固相合成法 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30	0.3	活性黑 5	32	95	[15]
6	粉末	改性溶胶-凝胶法 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和聚乙烯醇	$15 \sim 51$	2.5	苯酚	0.5	90	[15]
7	3D 花形	水热法 ZnCl_2 、尿素	10	1.0	罗丹明	0.26	99	[17]

2 元素掺杂对纳米 ZnO 催化性能的影响

过渡金属离子掺杂、贵金属掺杂、非金属离子掺杂以及共掺杂等可造成空位、置换原子和错位等晶格缺陷,掺杂和缺陷可以调节纳米 ZnO 的能带结构,拓展光响应范围,降低电子-空穴对的复合率,是提升纳米 ZnO 光催化性能的关键所在。

2.1 金属离子掺杂

金属离子掺杂是将一定量的金属离子掺杂到纳米 ZnO 晶格中,通过在晶格中引入缺陷位置或改变纳米 ZnO 的结晶度来影响光生电子-空穴对的传递以及复合,从而提高其光催化活性。但有些金属可能成为光生电子-空穴对的复合中心,加快光生电子-空穴对的复合,降低其光催化活性。Baabbad 等^[24]以二水合醋酸锌、草酸、九水硝酸铁为原料,采用溶胶-凝胶法合成了掺杂 Fe^{3+} 的 ZnO 纳米粒子,并缩小了晶体粒径,减小了带隙能量。当 Fe^{3+} 质量

分数为 0.5% 时,纳米 ZnO 在太阳光辐射下对 2-氯苯酚在水溶液中的降解率达到 80% 以上,为纯纳米 ZnO 的 1.5 倍。Wang 等^[25]发现 Ce 掺杂极大地影响了纳米 ZnO 晶粒的尺寸、形态和光学性质。与纯纳米 ZnO 相比,Ce/ZnO 样品的颗粒尺寸减小,比表面积相应增加,且光催化性能显著提高。研究发现,1% Ce/ZnO 样品具有优异的性能,140min 光照后分解亚甲蓝效率达到 96.11%。为了提高纳米 ZnO 从紫外线到可见光的光催化性能,Shah 等^[26]采用浸渍法合成 Cu/ZnO 催化剂,研究了该催化剂对两种纺织染料降解的影响。结果发现,在 $\text{pH} = 10$ 的基础上增加了自由基增强剂(H_2O_2)可以使降解率从 35% 提高到 95%;在最佳条件下,染料的最大降解率达 100%,且 Cu/ZnO 催化剂重复使用后,降解率仅降低了 5%。Ananda^[27]采用电化学方法合成了掺杂 Co 的 ZnO 纳米粒子,发现其带隙能量减小为 3.17eV,晶体大小为 21.23nm。采用 Co/

ZnO 纳米粒子对溴酚蓝染料进行了光催化降解,降解率可达 95%。这项研究表明,与纯纳米 ZnO 相比,联合掺杂的纳米 ZnO 对溴酚蓝染料有很好的降解效果。Etacheri 等^[28]通过草酸盐的共沉淀法合成了 Mg/ZnO 纳米粒子。研究表明,与无掺杂的纳米 ZnO 比,其结晶尺寸小、带隙扩大,具有优良的结构性能和有效的电子-空穴分离程度,Mg/ZnO 中部分 Zn^{2+} 被 Mg^{2+} 取代且 Mg 的掺杂增加了 Zn—O 键的强度,使 0.10% (wt, 质量分数) Mg/ZnO 催化剂的光催化活性比无掺杂的纳米 ZnO 增长了 2 倍。

2.2 贵金属沉积

金属氧化物/金属异质结构是一类新型功能材料,其广阔的应用前景受到广大研究者关注。当采用金属纳米粒子修饰反应位点时,沉积的贵金属可以捕获光生电子,贵金属表面等离子共振效应也可以增强半导体氧化物的光吸收能力,从而有利于氧化还原反应的发生和光催化效率的提高^[29]。Yan 等^[30]报道了 UV 辅助法合成 Ag/ZnO 的异质结构,其最佳光催化活性约为同等条件下纯纳米 ZnO 合成的 1.5 倍,且光催化活性在 3 次循环后也没有明显的下降,该合成方法简单、经济、低碳,无有机污染。Hosseini 等^[31]合成了一种新型的 Ag/ZnO 纳米粒子,并将其嫁接在多壁碳纳米管(MWCNTs)上。发现添加 10% MWCNT 时,240min 后苯酚率的去除为 81%,遗憾的是作者并未对重复利用率进行探究讨论。Chen 等^[32]发现以硬脂酸锌/二水醋酸锌、四水合氯金酸为原料,在几种表面活性剂的帮助下,可以合成不同形貌的 Au/ZnO 纳米晶体,与纯 ZnO 纳米晶体相比,Au/ZnO 纳米晶体对罗丹明 B 的光降解效果很好,且降解效果表现为纳米凌锥体>纳米多枝状>纳米花。纳米凌锥体具有最高的催化效率,这与暴露的晶面、结晶度和混合纳米结构的形成有关。Bojer 等^[33]利用聚丁二烯同时装载纳米 ZnO 和黄金(Au)纳米颗粒合成了介孔结构的 Au/ZnO 纳米复合材料,介孔 Au/ZnO 纳米线中,纳米 ZnO 的微晶尺寸增长到 12.5(4)nm×15.5(4)nm,而 Au 则增长到 17.5(4)nm×24.4(5)nm,说明使用该方法能够有效改善 Au/ZnO 纳米复合材料的形貌结构。实验发现,该介孔结构的 Au/ZnO 纳米复合材料使环丙沙星和左氧氟沙星的光催化降解率提高 60%。

2.3 非金属掺杂

非金属元素掺杂一般是电负性比氧元素低,以及与氧晶格大小类似的 C、N、S、B 以及卤素元素等

非金属原子取代纳米 ZnO 部分氧原子成为高效光催化剂,这是因为氧的 2p 轨道和非金属中能级相近的轨道杂化后使纳米 ZnO 的价带变宽,禁带宽度减少,从而拓宽其光效应的范围^[34]。Chen 等^[34]通过沉淀法以硫脲和硫酸锌为原料合成 N/ZnO、S/ZnO 和 C/ZnO 纳米材料,采用紫外光和太阳光对酸性橙 7 染料(AO7)光催化活性进行了评价,发现掺杂 N、S 和 C 的 N/ZnO、S/ZnO 和 C/ZnO 纳米材料将吸收转移到了可见光区。在适当加入 N、S 和 C 元素后,晶体粒径减小,比表面积增大,当硫脲与硫酸锌的物质的量之比为 1:2 时,分别在紫外线和可见光光照下表现出最高的光催化活性。Chen 等^[35]利用葡萄糖作为前体,通过简单的水热法合成一层无定形碳涂层 C/ZnO 核壳纳米结构。结果表明,葡萄糖含量对 C/ZnO 纳米结构的大小、形态、结晶度和表面化学状态有很大的影响,无定形碳层可以提高纳米 ZnO 的吸附能力。制备的 C/ZnO 核壳纳米结构具有增强的光催化活性和良好的光稳定性,其中 10-C/ZnO 展示了最高的光催化活性,0.5g/L 催化剂在 300W 氙灯照射下在 30min 内可将 10mg/L 的甲基橙染料几乎完全分解,降解率是纯纳米 ZnO 的 6 倍,且循环利用 5 次后降解率基本维持不变。Wu^[36]以固相研磨法将纳米 ZnO 和 NH_4NO_3 研磨后,焙烧 1.5h 后得到大多呈不规则棒状或立方状掺杂 N/ZnO 和 N/ TiO_2 纳米材料,氙灯光照下合成的 N/ZnO 纳米材料比 N/ TiO_2 纳米材料和纯纳米 ZnO 表现出更好的光催化活性,且光降解率表现为 $\text{N/ZnO} > \text{N/TiO}_2 > \text{纯 ZnO}$ 。

2.4 共掺杂

傅天华等^[37]采用溶液法制备了 Fe-Ni 共掺杂纳米 ZnO 光催化剂,适当 Fe-Ni 共掺杂可以降低纳米 ZnO 结晶度,并促进晶粒长大,显著提高纳米 ZnO 光催化降解甲基橙的活性。当催化剂用量为 0.6g/L,紫外光照射 120min 时,对 10mg/L 甲基橙溶液的降解率达 93.5%。但当 Fe 或 Ni 掺杂量继续增大时,掺杂离子演变成电子-空穴的复合中心,降低了纳米 ZnO 的光催化活性。姜建辉等^[38]以自制的 Gemini 表面活性剂为软模版,硝酸锌、硫酸铜、硝酸镍为原料,采用水热法制备 Cu-Ni 共掺杂纳米 ZnO。结果表明,Cu 和 Ni 均掺入到纳米 ZnO 晶格中,当水热时间 8h、水热温度 130℃、煅烧温度 500℃、煅烧时间 3h 时,0.8mg/L 的 1.0% Cu-3.0% Ni/ZnO 在 250W 高压汞灯光照射 90min 后,对 10mg/L 罗丹明 B 溶液的降解率达到

96.9%。

3 半导体复合对纳米 ZnO 催化性能的影响

半导体复合是利用两种甚至多种半导体性质差异的互补性来提高催化剂的催化活性。不同半导体材料的导带和价带存在差异,光生电子(e^-)聚集在一种半导体的导带,而空穴(h^+)聚集在另一种半导体的价带,使光生电子得到充分分离,既抑制了光生电子-空穴对的复合,又提高了纳米 ZnO 对光能的利用率,从而提高材料的光催化活性。半导体复合材料光催化机理如图 1 所示。

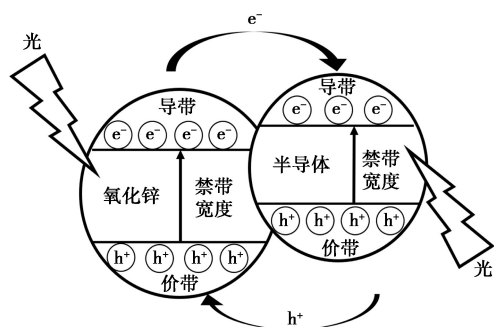


图 1 半导体复合的能带结构图

彭勇刚^[39]采用直接沉淀法制备了 ZnO/SnO₂ 纳米复合光催化材料,实验结果表明,当 Sn/Zn 物质的量之比为 1:4, Zn²⁺ 浓度为 0.12mol/L, 700℃ 下煅烧 2h 所得纳米复合材料为铅锌矿 ZnO 和金红石 SnO₂ 组成,适当添加十六烷基三甲基溴化铵表面活性剂可有效地改善复合纳米材料的团聚现象, ZnO/SnO₂ 对亚甲基蓝的光降解率可达 95.3%,明显高于纯纳米 ZnO;但由于纳米 ZnO 的光腐蚀,复合光催化材料的稳定性并没有提高。彭勇刚^[39]发现在高温条件下,一缩二乙二醇可以将氧化石墨还原,形成类石墨(rGO)层状结构; Zn²⁺ 水解、成核,在 rGO 层间形成 ZnO 纳米粒子,最终形成 ZnO/rGO 纳米复合材料。该材料 rGO 结构中的共轭大 π 键有利于提高有机染料在催化剂表面的吸附性能,暗处理 120min 后,对亚甲基蓝去除率比纯纳米 ZnO 的提高 1 倍; rGO 良好的导电性,可有效促进光催化过程中光生电子-空穴对的分离,使纳米复合材料具有比纯纳米 ZnO 更高的光催化活性;纳米 ZnO 与 rGO 复合后,氧化石墨烯与纳米 ZnO 表面配位不饱和的 O 成键,降低表面氧的活性,抑制材料的光腐蚀,循环使用 6 次后对亚甲基蓝的光降解率仅下降 6.8%。该课题组^[39]还采用化学氧化法成功制备了聚间苯二胺/PMPD/ZnO 纳米复合材

料,发现一薄层 PMPD 包覆在纳米 ZnO 表面。通过其对弱酸性艳红 B 的光催化实验表明, PMPD/ZnO 纳米复合材料不仅光催化活性高,稳定性也很好,无论是在紫外光照射下还是在可见光照射下, PMPD/ZnO(1/80)纳米复合材料重复使用 5 次后,对有机染料的光催化活性可保持在 75%以上。Li 等^[40]由三步合成法成功制备了一种新型的分层三维(3D) Cu₂S/ZnO 异质结构。该材料一方面具有 3D 的高比表面积,另一方面形成多个 p-n 结界面,促进光生电子-空穴对的产生和分离,从而极大地提高了光催化效率。该合成方法操作简单,材料可重复利用 5 次以上。但是该方法与其他方法相比,光催化降解率偏低。

4 碳结构复合对纳米 ZnO 催化性能的影响

通过将纳米 ZnO 与纤维素、果胶等材料复合在惰性气体中煅烧,可将纤维素、果胶等材料碳化,转变为碳结构,得到 ZnO/介孔碳纳米复合材料,该材料具有很大的比表面积,对有机染料具有良好的吸附和光降解作用。Ahmad 等^[41]通过化学沉淀法合成纳米 ZnO,洗净干燥后分散到醋酸纤维素溶液中,经超声、加热到 300℃,醋酸纤维素形成了碳,而纳米 ZnO 粒子被碳质材料包围着。该材料在 550℃ 下煅烧 1.5h,得到纤维素碳包裹的纳米 ZnO 复合材料,发现其对紫红花染料的降解率高达 99%。张秀芳^[42]选用自然界中含量丰富易得的棉纤维,结合静电纺丝技术制成多羟基结构、比表面积大、含有丰富的结合位点的纳米纤维膜,将其与纳米 ZnO 复合制成棉纳米纤维/ZnO(CCNFs/ZnO),经 9 次循环催化后,降解率只有微小的降低。在此基础上再选用窄禁带的半导体材料 CuS 和 Ag₃PO₄,分别与 CCNFs/ZnO 复合制成 CCNFs/ZnO/CuS 和 CCNFs/ZnO/Ag₃PO₄ 两种纳米复合材料,它们在可见光下对亚甲基蓝的光催化效率都由 10% 提高到了 97% 以上,进而提高了 CCNFs/ZnO 对太阳能的利用效率,且具有很好的光化学稳定性和可循环利用性。

5 磁性材料复合对纳米 ZnO 催化性能的影响

由于纳米 ZnO 具有很好的分散性,进行污水处理后很难进行有效回收,大大限制了它在光催化领域的实际应用。但通过与磁性材料复合后,在外磁场作用下能实现有效回收,从而增加了纳米材料的循环利用率。纳米 Fe₃O₄ 粒径小、比表面积大、表

面活性中心多,且具有非常强的磁性等优点,使其在废水处理、生物分离、靶向药物、生物医学等领域展现了良好的应用前景^[43-46]。叶林静^[47]利用共沉淀及煅烧两步法合成了以 Fe_3O_4 纳米簇为核、纳米ZnO为壳,具有锥形核壳结构的磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 纳米材料。纳米 Fe_3O_4 的复合使纳米ZnO的带隙能有效降低至2.83eV,较纯纳米ZnO显示了更高的可见光利用率,其对四环素的降解率提高到81.02%,且在外加磁场作用下能够实现有效回收,显示了较高的再利用性。Nguyen等^[48]用溶剂热法成功合成了中空微球状 $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 空心晶体,微球外壳高度多孔,表面富含 Zn^{2+} ; Zn^{2+} 逐渐扩散到 Fe_3O_4 晶体中,形成了掺有Zn的 Fe_3O_4 孔外壳的中空结构。实验表明,该催化剂在 H_2O_2 的存在下,可见光照射60min时,对罗丹明B的降解率达到97%。由于磁性材料的存在,它可以很容易地被外部磁场分开和再利用,循环使用10次后光催化效果还很好,显示出一定的工业化潜力。

6 总结与展望

纳米ZnO材料是一种性能优良的光催化材料,由于操作简单、应用范围广、无毒、无二次污染等优点,在环境净化和将光能转化为化学能方面具有良好的应用前景^[49]。但其在应用过程中还存在光生电子-空穴对易复合导致量子效率低、带隙宽度较宽、太阳光利用率较低,以及分散性好、难回收等问题。多年来研究结果表明,通过改变纳米ZnO的形貌、减小粒径、增加比表面积、增强吸附性能等手段,可提高其光催化降解性能;通过元素掺杂形成更多的氧空穴,促进光生电子的有效分离;通过半导体复合、碳结构材料复合减小带隙宽度,提高太阳能的利用率;通过与磁性材料复合实现有效回收,增加纳米材料的循环利用率,科学解决环境水体污染问题。但是还缺少分子水平上揭示其光催化性能的研究,对多元组分复合的协同机制、光催化稳定性以及工业应用的研究都有待深入。如何实现大规模工业化生产应用,这仍将是今后光催化领域的热点研究问题之一。

参考文献

- [1] Jia W, Shang Y, Gong L, et al. Synthesis of Al-ZnO nanocomposite and its potential application photocatalysis and electrochemistry[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2018, 88: 51-55.
- [2] 宋铂. 季铵类羧酸盐在层状氢氧化锌及氧化锌水热合成中的研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
- [3] Dindar B, Icli S. Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight[J]. *Journal of Photochemistry Photobiology A Chemistry*, 2001, 140(3): 263-268.
- [4] Katiyar A, Kumar N, Srivastava A. Optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method using LiOH[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(3, Part 1): 9144-9147.
- [5] Uddinmt, Nicolas Y, Olivier C, et al. Nanostructured SnO_2 -ZnO heterojunction photocatalysts showing enhanced photocatalytic activity for the degradation of organic dyes[J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51(14): 7764-7773.
- [6] Xie J, Wang H, Duan M, et al. Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(15): 6358-6363.
- [7] Luo C, Li D, Wu W, et al. Preparation of porous micro-nano-structure NiO/ZnO heterojunction and its photocatalytic property[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(6): 3090-3095.
- [8] Alshammari A S, Chi L, Chen X, et al. Visible-light photocatalysis on C-doped ZnO derived from polymer-assisted pyrolysis[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(35): 27690-27698.
- [9] Feng Y, Feng N, Wei Y, et al. An in situ gelatin-assisted hydrothermal synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic performance under ultraviolet and visible light[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(16): 7933.
- [10] 郭红霞, 吴晨光, 崔素萍, 等. Ce掺杂ZnO/膨润土复合光催化材料的制备及其性能[J]. *纳米技术与精密工程*, 2014(05): 313-319.
- [11] Saravanan R, Agarwal S, Gupta V K, et al. Line defect Ce^{3+} induced Ag/ CeO_2 /ZnO nanostructure for visible-light photocatalytic activity[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 353: 499-506.
- [12] Basu M, Garg N, Ganguli A K. A type-II semiconductor (ZnO/CuS heterostructure) for visible light photocatalysis[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(20): 7517-7525.
- [13] 张艳辉, 田彦文, 赵迎宪, 等. 半导体氧化锌的制备及其光催化性能研究[J]. *兵器材料科学与工程*, 2008, 31(1): 60-63.
- [14] 周靖男, 兰明轩, 冯鉴, 等. 氧化锌空心球的制备及其光催化性能研究[J]. *绍兴文理学院学报*, 2017, 37(8): 84-88.
- [15] 徐航, 王建旭, 王金福, 等. 室温固相法制备纳米氧化锌及光催化降解活性黑5的动力学[J]. *功能材料*, 2010, 41(4): 616-622.
- [16] Hayati K, Gondal M A, Khaled M M. Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water[J]. *Applied Catalysis A General*, 2011, 393(1): 122-129.
- [17] 王志芳, 李密, 张红霞. 花形ZnO纳米片微球的合成、表征及光催化性能[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(4): 715-720.
- [18] 董军堂, 张富春, 张威武, 等. ZnO纳米棒水热法制备及其发光特性研究[J]. *半导体技术*, 2011(09): 657-660.
- [19] Bazazi S, Arsalani N, Khataee A, et al. Comparison of ball milling-hydrothermal and hydrothermal methods for synthesis of ZnO nanostructures and evaluation of their photocatalytic activity[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 353: 499-506.

- lytic performance[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 62: 265-272.
- [20] Bao Y, Feng C, Wang C, et al. One-step hydrothermal synthesis of hollow ZnO microspheres with enhanced performance for polyacrylate[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 112: 270-277.
- [21] Lee K S, Park C W, Kim J. Electrochemical properties and characterization of various ZnO structures using a precipitation method[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 512: 87-92.
- [22] Hasnidawani J N, Azlina H N, Norita H, et al. Synthesis of ZnO Nanostructures using Sol-Gel method [J]. *Procedia Chemistry*, 2016, 19: 211-216.
- [23] Winkelman M, Grimm E, Comunian T, et al. Controlled droplet coalescence in miniemulsions to synthesize zinc oxide nanoparticles by precipitation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 92: 126-133.
- [24] Baabbad M M, Kadhum A A, Mohamad A B, et al. Visible light photocatalytic activity of Fe^{3+} -doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique [J]. *Chemosphere*, 2013, 91 (11): 1604-1611.
- [25] Wang L, Ji Z, Lin J, et al. Preparation and optical and photocatalytic properties of Ce-doped ZnO microstructures by simple solution method[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2017, 71: 401-408.
- [26] Shah J, Jan M R, Khitab F. Sonophotocatalytic degradation of textile dyes over Cu impregnated ZnO catalyst in aqueous solution[J]. *Process Safety & Environmental Protection*, 2018, 116: 149-158.
- [27] Ananda S. Synthesis and characterization of Co-doped ZnO nanoparticles by electrochemical method; photodegradation kinetics of bromophenol blue dye, textile effluent and study of antibacterial activity[J]. *Semiconductor Science & Technology*, 2015, 22(1): S227-S230(4).
- [28] Etacheri V, Roshan R, Kumar V. Mg-doped ZnO nanoparticles for efficient sunlight-driven photocatalysis[J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(5): 2717-2725.
- [29] Xie B W, Dong J, Zhao J M, et al. Radiative properties of hedgehog-like ZnO-Au composite particles with applications to photocatalysis[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2018, 217: 1-12.
- [30] Yan Z, Zhang P, Ding Y, et al. Facile synthesis of Ag/ZnO heterostructures assisted by UV irradiation; highly photocatalytic property and enhanced photostability[J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(10): 1625-1631.
- [31] Hosseini F, Kasaiean A, Pourfayaz F, et al. Novel ZnO-Ag/MWCNT nanocomposite for the photocatalytic degradation of phenol[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, 83: 175-185.
- [32] Chen Y, Zeng D, Zhang K, et al. Au-ZnO hybrid nanoflowers, nanomultipods and nanopyramids; one-pot reaction synthesis and photocatalytic properties[J]. *Nanoscale*, 2013, 6(2): 874-881.
- [33] Bojer C, Schöbel J, Martin T, et al. Mesostructured ZnO/Au nanoparticle composites with enhanced photocatalytic activity [J]. *Polymer*, 2017, 128: 65-70.
- [34] Chen L C, Tu Y J, Wang Y S, et al. Characterization and photoreactivity of N-, S-, and C-doped ZnO under UV and visible light illumination[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Che*, 2008, 199(2): 170-178.
- [35] Chen T, Yu S, Fang X, et al. Enhanced photocatalytic activity of C@ZnO core-shell nanostructures and its photoluminescence property[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 303-310.
- [36] Wu C. Facile one-step synthesis of N-doped ZnO micropolyhedrons for efficient photocatalytic degradation of formaldehyde under visible-light irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 319(1): 237-243.
- [37] 傅天华, 高倩倩, 刘斐, 等. Fe-Ni 共掺杂 ZnO 的制备及其光催化降解甲基橙活性[J]. *催化学报*, 2010, 31(7): 797-802.
- [38] 姜建辉, 梁鹏举, 刘速, 等. Cu、Ni 共掺杂 ZnO 光催化性能及机理[J]. *无机化学学报*, 2018, 34(3): 499-506.
- [39] 彭勇刚. 纳米 ZnO 的功能化改性及其对染料污染物的光催化性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2013.
- [40] Li S, Yu K, Wang Y, et al. Cu_2S @ZnO hetero-nanostructures: facile synthesis, morphology-evolution and enhanced photocatalysis and field emission properties[J]. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15(9): 1753-1761.
- [41] Ahmad R, Kumar R. Synthesis and properties of cellulose carbon encapsulated ZnO for dye removal[J]. *Dispers Sci Technol Comm*, 2011, 32(5): 737-740.
- [42] 张秀芳. 纳米棉纤维/ZnO 复合材料的改性及光催化性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017.
- [43] Wang L Y, Yang Z H, Zhang Y, et al. Bifunctional nanoparticles with magnetization and luminescence[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2009, 113(10): 3995-3959.
- [44] 季俊红, 杨伟, 李成岳, 等. 磁性 Fe_3O_4 纳米晶制备及应用[J]. *化学进展*, 2010, 22(8): 1566-1574.
- [45] He Q G, Wu Z H, Huang C Y. Solvothermal synthesis of magnetic Fe_3O_4 mesoporous/hollow sphere with tunable size[J]. *Materials Science & Technology*, 2012, 20(5): 121-126.
- [46] Guan W S, Lei J R, Wang X, et al. Selective recognition of beta-cypermethrin by molecularly imprinted polymers based on magnetite yeast composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(4): 1952-1958.
- [47] 叶林静. ZnO 基磁性光催化材料的制备及其降解四环素类抗生素的研究[D]. 西安: 长安大学, 2014.
- [48] Nguyen X S, Zhang G, Yang X. Mesocrystalline Zn-Doped Fe_3O_4 hollow submicrospheres: formation mechanism and enhanced photo-fenton catalytic performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(10): 8900-8909.
- [49] 田静博, 刘琳, 钱建华, 等. 纳米氧化锌的制备技术与应用研究进展[J]. *化学工业与工程技术*, 2008(2): 46-49.

收稿日期: 2018-10-22

修稿日期: 2018-12-27