

引用格式: PAN Zemei, ZHANG Qiuping, SONG Man, et al. Facile Synthesis of ZnO/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Photocatalysts and Study of Their Photocatalytic Performance[J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(4):0416001

潘泽美,张秋平,宋曼,等. ZnO/TiO<sub>2</sub>纳米复合光催化剂的简易制备及其光催化性能研究[J]. 光子学报, 2022, 51(4):0416001

# ZnO/TiO<sub>2</sub>纳米复合光催化剂的简易制备及其光催化性能研究

潘泽美<sup>1</sup>,张秋平<sup>1,2</sup>,宋曼<sup>1</sup>,袁欢<sup>1</sup>,刘禹彤<sup>3</sup>,苏元捷<sup>2</sup>,徐明<sup>1</sup>

(1 西南民族大学 电子信息学院 信息材料四川省高校重点实验室,成都 610041)

(2 电子科技大学 电子科学与工程学院 电子薄膜与集成器件国家重点实验室,成都 610054)

(3 福建师范大学 物理学院 超导与材料应用实验室,福州 350117)

**摘要:**基于修饰的高分子网络凝胶法,通过简单的工艺流程制备出高效的 ZnO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合光催化剂,并调节复合物中成分的比例优化了光催化剂的性能。研究发现,微量的 TiO<sub>2</sub> 添加和高浓度 TiO<sub>2</sub> 复合均改善了颗粒状 ZnO 纳米光催化剂的催化活性,它们在模拟太阳光照下对甲基橙的降解效率更高,增强的性能分别归因于表面氧空位缺陷增多和多元异质结构增强的界面电荷转移引起的高光生电子-空穴分离率。此外,ZnO 和 TiO<sub>2</sub> 对亚甲基蓝和甲基橙的光催化降解存在一定的选择性,这与催化剂表面带电性和污染物分子的离子性有关。抑制剂实验表明催化剂表面形成的活性物种羟基自由基、超氧自由基和光生空穴均参与亚甲基蓝和甲基橙的降解反应,在甲基橙的降解反应中超氧自由基起主导作用。循环实验证实所制备的光催化剂具有较高的稳定性。为探索可能的实际应用,进一步研究了催化剂用量和污染物溶液的 pH 值对催化剂的光催化性能的影响。结果表明,催化剂用量的增加为污染物分子和入射光提供了更多的活性位点,提高了污染物降解效率;因碱性溶液含高浓度强氧化性的羟基自由基,催化剂在碱性环境中光降解污染物的效率明显提高。

**关键词:**光催化;多元异质结;氧空位;ZnO;TiO<sub>2</sub>

中图分类号:O643.3;O644.1

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20225104.0416001

## 0 引言

非均相光催化技术具有操作条件温和、以太阳能为能源消耗等优点,是能源及环境领域研究的热点,已被广泛应用于新能源(如氢气)生产、环境修复(如污水处理、空气净化等)、化学试剂合成(如二氧化碳还原、固氮等)等<sup>[1]</sup>。在这些应用中,金属化合物半导体光催化剂发挥着关键作用,主要包括金属氧化物(二氧化钛(Titanium dioxide, TiO<sub>2</sub>))、氧化锌(Zinc oxide, ZnO)、三氧化钨(Tungsten trioxide, WO<sub>3</sub>)等)和硫属化合物(硫化镉(Cadmium sulfide, CdS)、硫化锌(Zinc sulfide, ZnS)、硒化镉(Cadmium selenide, CdSe)等)等<sup>[1-2]</sup>。其中,ZnO 因其无毒性、化学稳定性、压电性、价格低廉等特点得到广泛研究和应用<sup>[3-8]</sup>。例如,XU W 等根据 ZnO 激子结合能(60 meV)大的特性,将其作为光电材料制作了发光二极管<sup>[9]</sup>;DAO T D 等利用 ZnO 的带隙能大(3.37 eV),仅对紫外光有响应的特性,开发了高灵敏度的紫外光探测器<sup>[10]</sup>。然而,ZnO 作为光催化剂,在太阳光利用方面受限于其大的带隙能,可见光利用率低。此外,虽然 ZnO 为直接带隙半导体,但光照产生的电子-空穴还是会很快在体内及表面快速复合,光诱导的氧化还原反应效率仍然很低。为此,研究人员研

**基金项目:**国家自然科学基金(No.62074027),四川省科技厅应用基础研究重点项目(No.2017JY0349),中国博士后科学基金面上项目(No.2021M700688)

**第一作者:**潘泽美(1997-),女,硕士研究生,主要研究方向为氧化物功能材料。Email: pzmexmay@163.com

**通讯作者:**张秋平(1986-),男,讲师,博士,主要研究方向为光电功能材料、低维结构氧化物功能材料。Email: zhqpq@163.com

徐明(1969-),男,教授,博士,主要研究方向为光电功能材料、低维结构氧化物功能材料。Email: hsuming\_2001@aliyun.com

**收稿日期:**2021-11-30; **录用日期:**2022-01-18

<http://www.photon.ac.cn>

发了一些改性催化剂的方法,如金属或非金属离子掺杂<sup>[11-12]</sup>、无机染料敏化<sup>[13]</sup>、贵金属沉积<sup>[14]</sup>以及半导体复合<sup>[15-18]</sup>等。

在这些方法中,半导体复合具有明显的优势,特别是由带隙能相似的TiO<sub>2</sub>(3.2 eV)和ZnO(3.37 eV)为组分构成的纳米复合光催化剂,因研究广泛、制备工艺成熟、廉价易得等优点备受关注。实际上,在ZnO和TiO<sub>2</sub>的复合体系中,ZnO的导带底电位比TiO<sub>2</sub>的更负,而TiO<sub>2</sub>的价带顶电位比ZnO的更正。相较于单一氧化物半导体,这种纳米复合材料具有阶梯式的能级结构,促进了光生电子-空穴对的分离,延长了电荷载流子的寿命,一定程度上提高了光吸收能力。TOBAJAS M等采用溶胶-凝胶法制备了新型TiO<sub>2</sub>-ZnO/粘土纳米结构光催化剂,其能够有效地降解对乙酰氨基酚和安替比林,优异的性能源于TiO<sub>2</sub>、ZnO和分层粘土之间的异质结,有效降低了电子-空穴复合的概率,促进了光生载流子的表面迁移和反应<sup>[19]</sup>。YUAN等采用层层自组装工艺在氟掺杂氧化锡(Fluorine doped Tin Oxide, FTO)导电衬底上制备了多层ZnO/TiO<sub>2</sub>异质结薄膜,由于TiO<sub>2</sub>和ZnO之间的界面电荷转移效应,该异质薄膜的光电流响应是厚度相近的TiO<sub>2</sub>薄膜的5倍<sup>[20]</sup>。ZHA R等基于水热法制备出扇形和尖刺状ZnO/TiO<sub>2</sub>纳米异质结结构,其中尖刺状ZnO/TiO<sub>2</sub>纳米材料在甲基橙(Methyl Orange, MO)的光催化降解中展现出更好的催化活性,这归因于其拥有更大的比表面积<sup>[21]</sup>。

相较于上述方法,作者所在实验组近年来发展的改性高分子网络凝胶法在制备具有异质结结构的纳米复合光催化剂方面表现出优越性,样品结晶性更好,颗粒分布更均匀,比表面积更大<sup>[22-25]</sup>。为此,本文继续采用相同的改性高分子网络凝胶法制备ZnO/TiO<sub>2</sub>纳米复合光催化剂,研究复合光催化剂中ZnO和TiO<sub>2</sub>含量比对其在模拟太阳光照射下催化降解亚甲基蓝(Methylene Blue, MB)和MO特性的影响,以及催化剂的稳定性、含量和污染物溶液pH值对催化剂活性的影响。

## 1 实验

实验中所涉及到的化学试剂均为分析纯,其中用于催化剂合成的试剂无水葡萄糖(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)购于天津福晨化学试剂有限公司,酒石酸(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>)购于天津科密欧化学试剂有限公司,六水合硝酸锌(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)、丙烯酰胺(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NO)和N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)等购于成都科隆化学品有限公司;用于催化降解实验的指示剂甲基橙(MO)、亚甲基蓝(MB)分别购于天津市津北精细化工有限公司和成都科隆化学品有限公司,抑制剂对苯醌(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, 1,4-Benzoquinone, PBQ)、异丙醇(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O, Isopropyl alcohol, IPA)和乙二胺四乙酸二钠(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt, EDTA-2Na)分别购于成都化复化学试剂有限公司、天津市致远化学试剂有限公司和天津市福晨化学试剂有限公司,pH调节剂冰乙酸(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)、氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)分别购于天津市富宇精细化工有限公司和成都科隆化学品有限公司。去离子水(电阻率为18.25 MΩ)用于所有合成和处理。

### 1.1 纯ZnO光催化剂的制备

取0.02 mol的六水合硝酸锌倒入盛有60 mL去离子水的烧杯中,在室温下磁力搅拌均匀,接着依次添加适量的无水葡萄糖、酒石酸、丙烯酰胺和N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,其中酒石酸、丙烯酰胺和N,N'-亚甲基双丙烯酰胺同金属阳离子的摩尔比分别为1.5:1、7.5:1、1.5:1。上述试剂搅拌均匀后,将水浴搅拌器缓慢加热至90℃,直到烧杯中的前驱液形成白色湿凝胶。随后,将形成的湿凝胶捣碎并置于干燥箱中,于120℃环境下干燥24 h,直到湿凝胶变成干凝胶。最后,将得到的干凝胶研磨成细粉后放入马弗炉中进行退火(退火条件:400 min内由室温加热至650℃后保温200 min,自然降温),退火后所得到的样品即为ZnO纳米粉末。

### 1.2 ZnO/TiO<sub>2</sub>纳米复合光催化剂的制备

实验中,TiO<sub>2</sub>的用量即Ti/(Ti+Zn)摩尔比分别为0.2 mol/mol、2 mol/mol、10 mol/mol、25 mol/mol、50 mol/mol,对应的样品分别标记为ZT0.002、ZT0.02、ZT0.1、ZT0.25和ZT0.5。其中,ZT0.002和ZT0.02采用高分子网络凝胶法一步合成工艺制得,与纯ZnO样品的制备步骤相类似,仅仅需要在加入Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O后添加一定量的TiO<sub>2</sub>粉末,其它步骤及条件一致。ZT0.1、ZT0.25和ZT0.5是采用高分子网络凝胶法两步合成工艺制得,首先将所制备的ZnO纳米粉末添加到20 mL去离子水中,磁力搅拌至形成白色悬浮液,接着加入一定量的TiO<sub>2</sub>粉末,再依次添加无水葡萄糖、酒石酸、丙烯酰胺和N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,经磁

力搅拌均匀、加热后形成灰色泥状物,最后经干燥、退火(条件同上)得到相应的纳米复合催化剂样品。为了确定催化剂样品中Ti和Zn的实际含量,对所有复合样品进行了ICP-MS测量,结果示于表1。经计算,各催化剂样品中实际Ti/(Ti+Zn)摩尔比分别为0.26 mol/mol、2.11 mol/mol、10.63 mol/mol、21.81 mol/mol、33.94 mol/mol。

表1 样品ZT0.002、ZT0.02、ZT0.1、ZT0.25、ZT0.5中元素Ti和Zn的重量百分比和Ti/(Ti+Zn)摩尔百分比  
Table 1 The weight percentages of elements Ti and Zn and mole percentages of Ti/(Ti+Zn) in the samples ZT0.002, ZT0.02, ZT0.1, ZT0.25, ZT0.5

Samples	Ti	Zn	Ti/(Ti+Zn)
	Weight percentage/wt%	Weight percentage/wt%	Mole percentage/(mol·mol <sup>-1</sup> )
ZT0.002	0.13	66.92	0.26
ZT0.02	1.04	65.45	2.11
ZT0.1	5.20	59.23	10.63
ZT0.25	11.56	56.11	21.81
ZT0.5	11.84	31.21	33.94

### 1.3 材料表征

采用DX-2700型X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)仪(丹东浩元仪器有限公司)对催化剂样品的相成分进行测定,仪器配备Cu K $\alpha$ 辐射源( $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ),管电压为40 kV,管电流为30 mA,扫描速率为 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用Tecnai G2 F20型场发射透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)(美国FEI(Thermo Fisher)公司,运行加速电压为200 kV)和Hitachi SU8220型场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)(日立高新技术公司,运行加速电压为15 kV)分别观测样品的微结构和表面形貌。采用7700X型电感耦合等离子体质谱(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrum, ICP-MS)仪(美国Agilent公司)测量样品中金属元素的含量。采用TRISTAR 3000全自动多站比表面积和孔隙度分析仪(美国Micromeritics公司)分析样品的BET比表面积(Brunauer-Emmett-Teller surface area, BET surface area)。采用配备Al K $\alpha$ 射线源( $h\nu=1\ 486.6\ \text{eV}$ )的ESCALAB Xi+型X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)仪(美国FEI(Thermo Fisher)公司)表征样品的表面化学态。其中,所有结合能都根据285.0 eV的C1 s峰进行校准。采用E500型电子顺磁共振(Electron Paramagnetic Resonance, EPR)波谱仪(德国Bruker公司)分析样品中的空位缺陷,工作频率(X波段)为9.838 GHz。样品的紫外-可见吸收光谱(Ultraviolet and Visible Spectrophotometry, UV-Vis)(300~700 nm)是在带有积分球装置的LAMBDA750型紫外/可见/近红外分光光度计(美国PerkinElmer公司)上测量得到的。此外,稳态表面光电电压(Steady-state Surface Photovoltage, SPV)仪是由吉林大学联合北京泊菲莱科技有限公司研发的,配备有单色光源、带有光斩波器(SR540)的锁定放大器(SR830-DSP)、光伏电池和计算机等仪器,用于分析样品的光电特性。

### 1.4 有机污染物的光催化降解

所有催化降解实验均在室温模拟太阳光光源(北京泊菲莱PLS-SXE300D型高压汞灯)照射下进行,MB和MO被选作目标污染物。实验过程:将0.05 g所制备的催化剂超声分散(时间为5 min)到浓度为4 mg/L的100 mL污染物水溶液中;接着将分散得到的悬浮液置于黑暗处,静置20 min待催化剂材料与污染物分子之间达到吸附-解吸平衡后,再将该悬浮液置于光照(辐照强度为120 mW/cm<sup>2</sup>)下进行光催化反应;在催化反应过程中,间隔一定时间,取出6 mL悬浮液,经离心(6 000 r/min, 5 min)后置于V-1100D型可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司)中,确定反应后污染物溶液的吸光度。最后,计算污染物的降解率,即

$$v = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $v$ 为降解率, $A_0$ 和 $A$ 分别为光照前后污染物溶液的吸光度, $C_0$ 和 $C$ 为相应的污染物浓度。

抑制剂实验用抑制剂苯醌、异丙醇和乙二胺四二酸二钠以清除样品表面相应的活性物种,再将样品超声分散到加入抑制剂的污染物水溶液中,接着将溶液静置以达到吸附-解吸平衡,最后进行光催化降解。此外,使用冰乙酸和氨水以调节污染物溶液的初始pH值,并通过改变催化剂用量进一步优化催化反应条件。

在催化实验以及循环实验中,光源的辐照强度为  $200 \text{ mW/cm}^2$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 光催化特性分析

图1展示了商用  $\text{TiO}_2$ 、制备的纯  $\text{ZnO}$  以及不同  $\text{TiO}_2$  含量的  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  纳米复合催化剂在模拟太阳光照下分别对 MB 和 MO 的光催化降解效率。所有样品均可完全降解 MB 和 MO, 当光照 80 min 后, MB 的光催化降解率均达到 93% 以上; 光照 90 min 后, MO 的光催化降解率均达到 90% 以上。为了更好地说明催化剂样品的催化降解效率, 拟合了相应的动力学曲线(拟合参数见表2), 结果示于图1(a)和(b)的插图中, 其中曲线的斜率可以反映有机污染物降解的速率。在图1(a)插图中, 各催化剂样品降解 MB 的速率从高到低排序为  $\text{TiO}_2 > \text{ZT0.5} > \text{ZT0.25} > \text{ZT0.002} > \text{ZT0.02} > \text{ZT0.1} > \text{ZnO}$ ; 在图1(b)插图中, 各催化剂样品降解 MO 的速率从高到低排序为  $\text{ZT0.002} > \text{ZT0.5} > \text{ZnO} > \text{ZT0.02} > \text{TiO}_2 > \text{ZT0.25} > \text{ZT0.1}$ 。由此可见

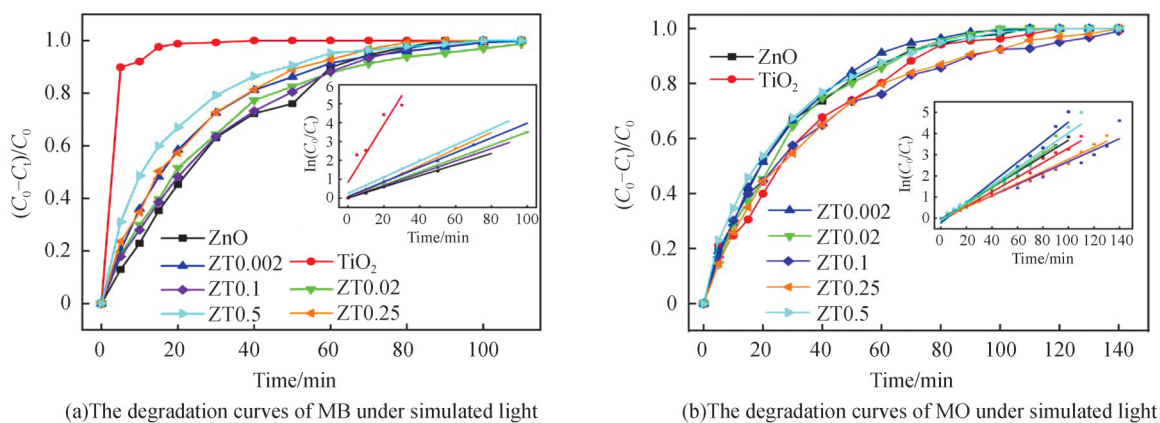


图1 纯  $\text{ZnO}$ 、商用  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  纳米复合催化剂在模拟太阳光照下对 MB 和 MO 的降解率曲线(插图为相应的准一级动力学拟合曲线)

Fig. 1 Photodegradation curves of MB and MO of pure  $\text{ZnO}$ , commercial  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  nanocomposites under simulated light (The inset is the fitting of the pseudo-first-order kinetic function)

表2 纯  $\text{ZnO}$ 、商用  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  纳米复合材料在模拟光下降解 MB 和 MO 的性能参数

Table 2 The performance parameters of pure  $\text{ZnO}$ , commercial  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  nanocomposites degradation of MB and MO under simulated light

Sample	Organic pollutant	Linear fitting equation	Apparent chemical reaction rate constant	Linearly dependent coefficient R
ZnO	MB	$y=0.029\ 47x+0.009\ 1$	0.029 47	0.993 97
	MO	$y=0.037\ 38x-0.050\ 44$	0.037 38	0.996 96
$\text{TiO}_2$	MB	$y=0.153\ 02x+0.841\ 02$	0.153 02	0.942 33
	MO	$y=0.034\ 54x-0.139\ 14$	0.034 54	0.991 49
ZT0.002	MB	$y=0.388\ 3x+0.085\ 03$	0.038 83	0.999 21
	MO	$y=0.047\ 73x-0.228\ 42$	0.047 73	0.988 52
ZT0.02	MB	$y=0.034\ 93x+0.004\ 14$	0.034 93	0.999 91
	MO	$y=0.039\ 95x-0.146\ 5$	0.039 95	0.987 56
ZT0.1	MB	$y=0.032\ 67x+0.008\ 91$	0.032 67	0.999 71
	MO	$y=0.026\ 98x-0.020\ 11$	0.026 98	0.980 09
ZT0.25	MB	$y=0.043\ 78x-0.024\ 02$	0.043 78	0.999 44
	MO	$y=0.028\ 29x-0.048\ 49$	0.028 29	0.994 72
ZT0.5	MB	$y=0.042\ 64x+0.259\ 68$	0.042 64	0.998 96
	MO	$y=0.041\ 41x-0.112\ 19$	0.041 41	0.986 94

模拟太阳光照射下商用TiO<sub>2</sub>样品更适合MB的催化降解,而所制备的ZnO样品更适合催化降解MO。对于纳米复合催化剂来说,随着TiO<sub>2</sub>含量的减少,催化剂对MB的光催化降解效率明显降低。然而,对于MO的降解,微量的TiO<sub>2</sub>(ZT0.002)复合进一步优化了ZnO纳米催化剂的光催化活性,当TiO<sub>2</sub>含量继续增加,催化剂活性先下降后增加。表3给出了最近文献报道的不同半导体复合光催化剂对有机污染物的降解效率,对比可知本工作制备的ZnO/TiO<sub>2</sub>复合催化剂在微量有机污染物光催化降解方面具有更优的效率。为了更好地揭示这些现象背后的物理本质,对所有催化剂样品的物相、微结构及形貌、表面化学态、缺陷态和光电特性进行详细的表征。

表3 不同半导体复合光催化剂对有机污染物的降解

Type of catalysts	Organic pollutant	Initial concentration	Catalyst dose	Light irradiated	Irradiation time	Removal efficiency	References
ZnO/TiO <sub>2</sub>	MB	4 mg/L	0.5 g/L	Simulated sunlight	80 min	93%	This work
	MO	4 mg/L	0.5 g/L	Simulated sunlight	90 min	90%	
ZnO/TiO <sub>2</sub>	MB	5 mg/L	1.5 g/L	UV, $\lambda_{\max}=365$ nm	60 min	100%	[3]
	MO	20 mg/L	50 g/L		90 min	99%	
Cu <sub>2</sub> O/ZnO	MO	10 mmol/L	--	Visible light	5 h	90%	[7]
ZnO/TiO <sub>2</sub>	MB	0.01 mmol/L	--	Simulated sunlight	180 min	100%	[16]
CuO/TiO <sub>2</sub>	MB	5 mg/L	--	Simulated sunlight	60 min	40%	[17]
NiO/TiO <sub>2</sub>	MO	10 mg/L	1.43 g/L	UV, $\lambda_{\max}=253.7$ nm	1 h	87.3%	[18]
				Visible light		95.6%	
TiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MB	0.01 mmol/L	1 g/L	UV	5 h	95.2%	[26]
				Visible light	2 h	96%	
CdS/TiO <sub>2</sub>	MO	5 mg/L	2 g/L	Simulated sunlight	120 min	95.3%	[27]
ZnO/CdS	MB	0.01 mmol/L	0.25 g/L	Sunlight	120 min	100%	[28]

## 2.2 物相分析

图2为商用TiO<sub>2</sub>、纯ZnO和ZnO/TiO<sub>2</sub>纳米复合催化剂的XRD图谱。图谱中标记#的衍射峰对应于六方纤锌矿相ZnO的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)晶面(JCPDS No.36-1451),标记\*的衍射峰对应于锐钛矿相TiO<sub>2</sub>的(101)、(200)晶面(JCPDS No.21-1272)。随着TiO<sub>2</sub>含量的增加,ZnO/TiO<sub>2</sub>纳米复合催化剂样品中属于TiO<sub>2</sub>的衍射峰逐渐增强,而属于ZnO的衍射峰逐渐减弱。当TiO<sub>2</sub>添加量增加至10 mol/mol时,复合催化剂样品中出现了立方相的钛酸锌(Zinc Titanate, Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>),并且随着TiO<sub>2</sub>含量的增加而增加,见图中标记★的衍射峰(JCPDS No.25-1164)。Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>的出现和成分的增加可能是复合催化剂样品中实际Ti/(Ti+Zn)摩尔比相较于实验配比有所降低的原因(见1.2节)。此外,基于XRD测量数据

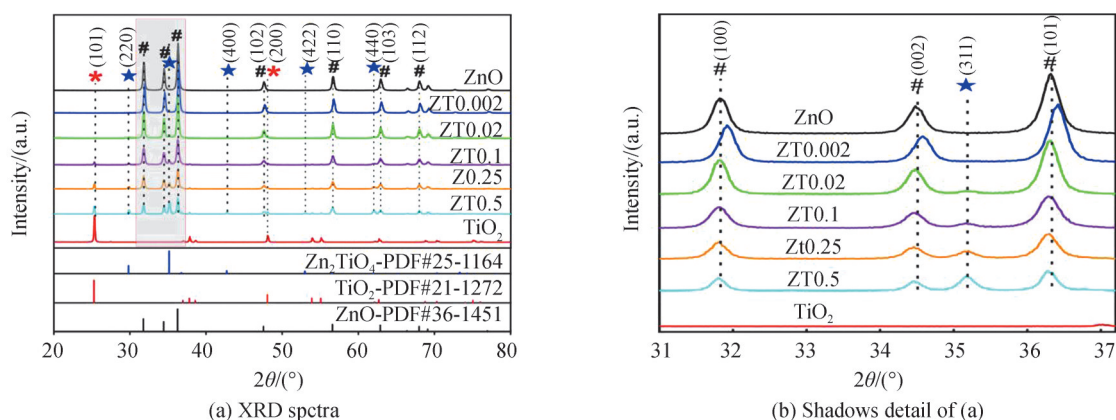


图2 纯ZnO、商用TiO<sub>2</sub>和ZnO/TiO<sub>2</sub>纳米复合催化剂的XRD图谱  
Fig. 2 XRD spectra of pure ZnO, commercial TiO<sub>2</sub> and ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocomposites samples

利用谢乐(Scherrer)公式(式(2))计算了所有样品的平均晶粒尺寸,如表4所示。

$$D(hkl) = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

式中, $D(hkl)$ 为沿垂直于晶面( $hkl$ )方向的晶粒直径, $k=0.89$ , $\lambda$ 为X射线的波长,取 $0.154\ 06\ \text{nm}$ , $\beta$ 为衍射峰半峰全宽(弧度制), $\theta$ 为布拉格衍射角(衍射峰位置,弧度制)。

根据表4可知,相比纯ZnO,所有大比例TiO<sub>2</sub>复合的催化剂样品的平均晶粒尺寸均未发生明显的变化,这是因为TiO<sub>2</sub>和Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>以复合的形式存在,不影响ZnO纳米晶的生长。

表4 纯ZnO、商用TiO<sub>2</sub>和ZnO/TiO<sub>2</sub>纳米复合材料的参数  
Table 4 The parameters of pure ZnO, commercial TiO<sub>2</sub> and ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocomposites

Samples	Average grain size/nm	Average particle size/nm	Specific surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
ZnO	25	63.84	9.133 2
TiO <sub>2</sub>	37	116.78	9.767 2
ZT0.002	24	79.41	7.276 2
ZT0.02	25	60.39	—
ZT0.1	24	46.53	—
ZT0.25	26	36.36	9.470 2
ZT0.5	28	69.25	6.742 5

### 2.3 微结构及形貌分析

图3(a)、(b)、(d)和(e)分别是样品ZT0.002和ZT0.5的高分辨率TEM图像。如图3(a)和(b)所示,观测到的 $0.260\ \text{nm}$ 和 $0.283\ \text{nm}$ 的晶格条纹归属于六方纤锌矿相ZnO的(002)和(100)晶面间距。在图3(d)和(e)中,观察到多种不同的晶格条纹,条纹之间的距离为 $0.163\ \text{nm}$ 、 $0.190\ \text{nm}$ (或 $0.192\ \text{nm}$ )和 $0.260\ \text{nm}$ 、 $0.238\ \text{nm}$ ,

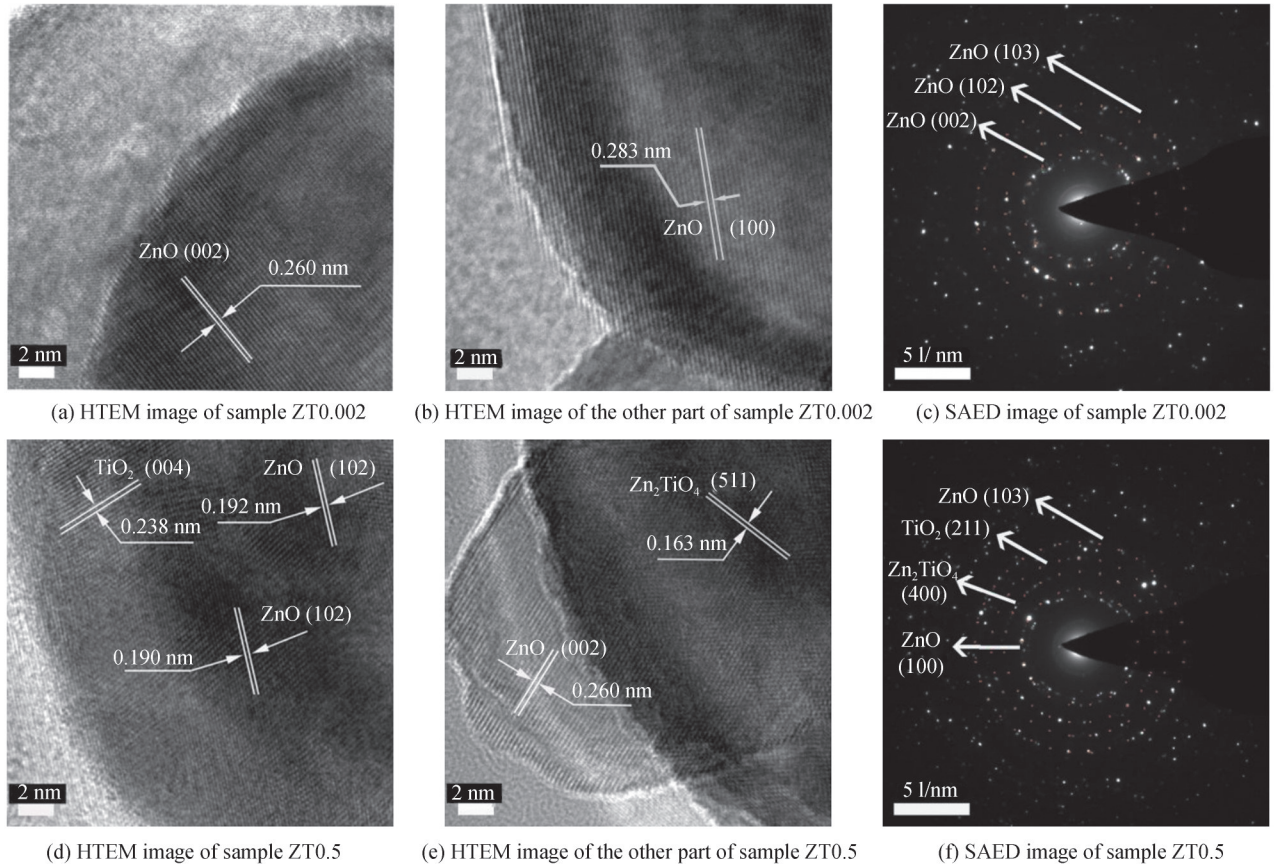


图3 样品ZT0.002和ZT0.5的TEM图像和SAED图像  
Fig. 3 High-resolution TEM images and SAED images of sample ZT0.002 and ZT0.5

分别对应于立方相 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>的(511)晶面、六方纤锌矿相 ZnO的(102)和(002)晶面、锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>的(004)晶面间距。说明复合大量 TiO<sub>2</sub>样品 ZT0.5中不仅含有 ZnO相,而且还存在着 TiO<sub>2</sub>相以及新形成的 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>相,进一步观察表明 ZnO、TiO<sub>2</sub>和 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>之间形成了多元纳米异质结结构。这种异质结构通过界面效应导致阶梯式能级结构形成,阻碍光生电荷复合,延长其寿命,从而提高样品的光催化活性。图3(c)和(f)所示为样品 ZT0.002和 ZT0.5的选区电子衍射(Selected Area Electron Diffraction, SAED)花样,采用 CrysTBox (v1.10)软件对样品的 SAED 花样进行标定,结果进一步证实样品 ZT0.002中无其他相成分,微量的 TiO<sub>2</sub>复合未改变催化剂材料的结构,而大量的 TiO<sub>2</sub>复合导致催化剂材料形成多元纳米异质结结构。

通常,纳米颗粒状催化剂的形貌和粒径会影响其催化性能。图4展现了所有催化剂样品的表面形貌,由统计得到的粒径分布如图5所示。从图中可以看出,所有样品均由粒径分布广泛的类球状多边形纳米颗粒组成,而商用 TiO<sub>2</sub>样品的结晶性优于其他样品。此外, TiO<sub>2</sub>含量越多,复合催化剂样品中小粒径的颗粒就越多,且颗粒团聚越严重。然而,当 TiO<sub>2</sub>添加量达到 50 mol/mol时,大粒径的颗粒增多,颗粒团聚减少。根据粒径统计分布计算得到的平均粒径如表4所示, ZnO、TiO<sub>2</sub>、ZT0.002、ZT0.02、ZT0.1、ZT0.25、ZT0.5样品的平均粒径分别为 63.84、116.78、79.41、60.39、46.53、36.36、69.25 nm。对于纳米颗粒状催化剂来说,粒径越小,团聚越少,催化剂的比表面积越大。为此,基于催化剂样品在相对压强为 0.05至 0.3范围内对 N<sub>2</sub>的吸附数据,通过多点 BET方法确定了比表面积,如表4所示, ZnO、TiO<sub>2</sub>、ZT0.002、ZT0.25、ZT0.5样品的比表面积分别为 9.133 2、9.767 2、7.276 2、9.470 2、6.742 5 m<sup>2</sup>/g。显然,相比其他样品,催化性能更好的 ZT0.002和 ZT0.5样品的比表面积更小,这说明由颗粒和颗粒团聚引起的比表面积的变化对催化剂的催化性能影响不大。

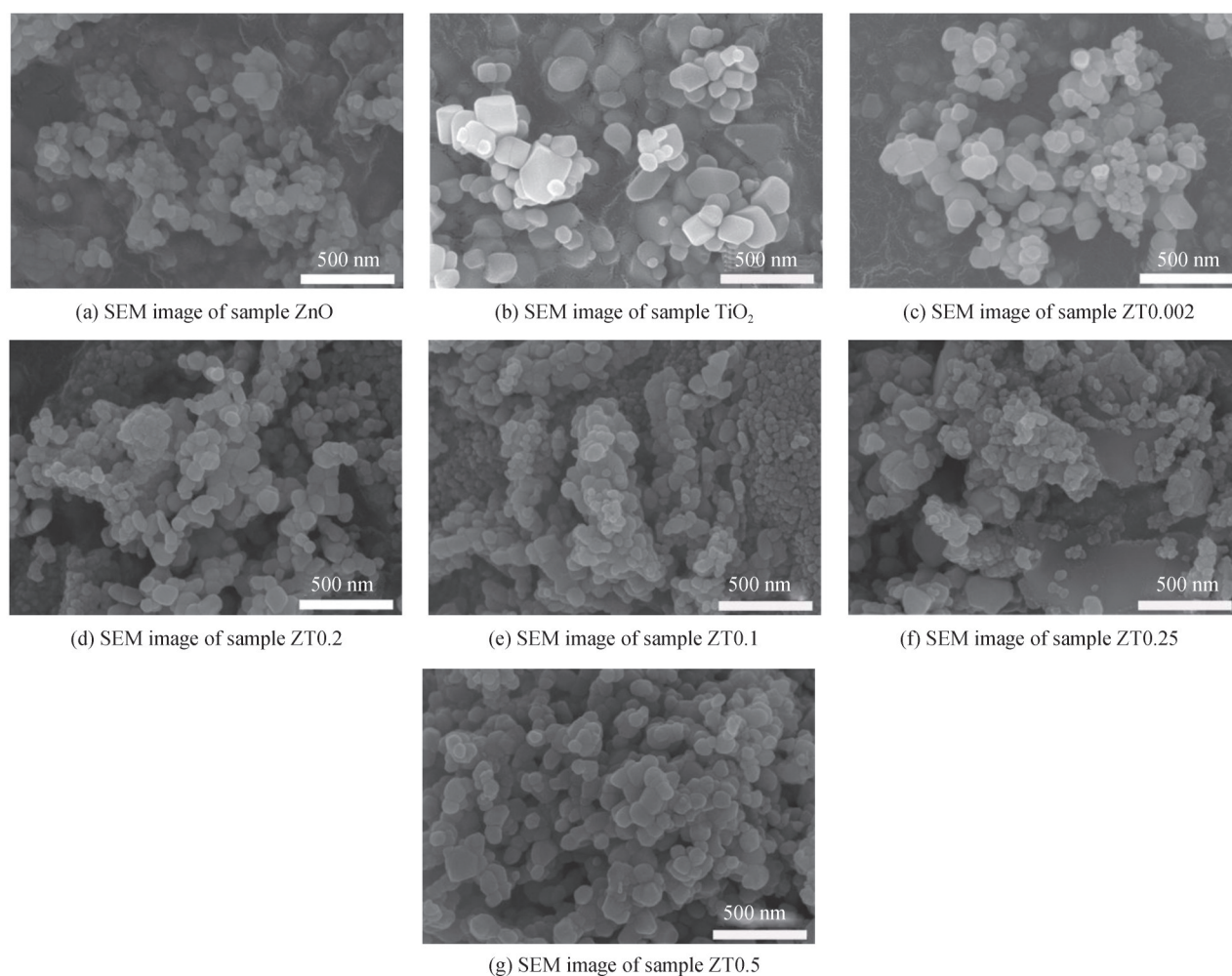


图4 样品的SEM图像

Fig. 4 SEM images of samples

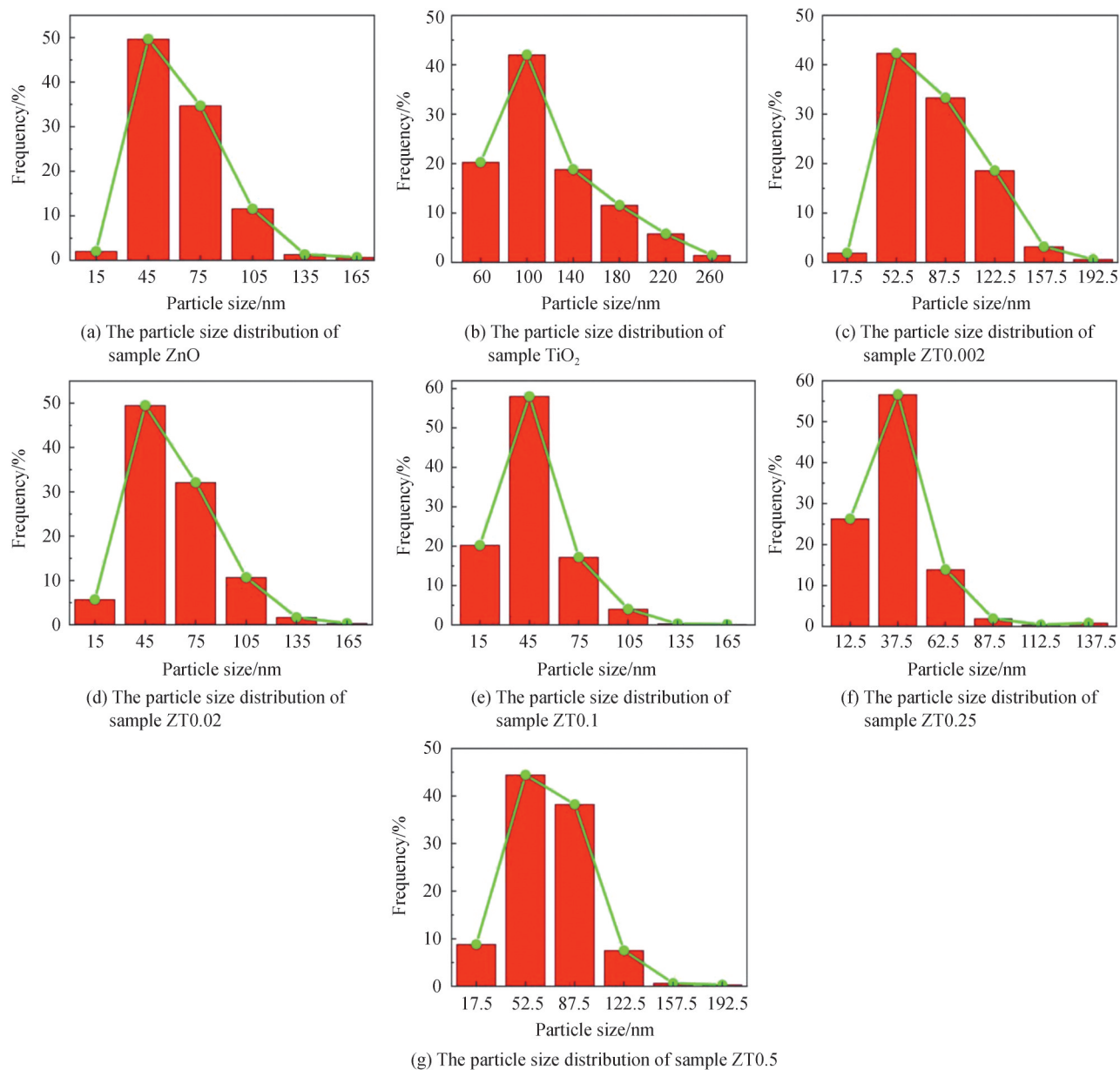


图5 样品的粒径分布

Fig. 5 The particle size distribution

#### 2.4 表面化学态分析

进一步对纯 ZnO 和 ZnO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合催化剂的表面化学态、缺陷态和光电特性进行了分析。如图 6(a) 所示, XPS 全谱中显示出与 Zn、Ti 和 O 元素相关的信号峰, 其中检测出的 C 元素, 可能来源于 XPS 仪器自身以及样品在煅烧过程中残留的微量有机物, 这些结果表明所制备的催化剂样品纯度很高。图 6(b) 为高分辨率的 Zn 2p XPS 光谱, 图中位于结合能 1 021.4 eV 和 1 044.5 eV 处的峰分别对应于 Zn 2p<sub>3/2</sub> 和 Zn 2p<sub>1/2</sub>, 表明样品中的 Zn 是以 Zn<sup>2+</sup> 离子的形式存在<sup>[29]</sup>。图 6(c) 为高分辨率的 Ti 2p XPS 光谱, 图中位于结合能 458.8 eV 和 464.4 eV 处的峰分别对应于 Ti 2p<sub>3/2</sub> 和 Ti 2p<sub>1/2</sub>, 两峰间隔大约为 5.6 eV, 证明样品中 Ti<sup>4+</sup> 离子的存在<sup>[30-31]</sup>。此外, 在 ZTO.02、ZTO.25 和 ZTO.5 样品中检测出有关 Ti 2p 的信号, 但在 ZTO.002 样品中未检测出, 这与 XRD 的结果一致。图 6(d) 为高分辨率的 O 1s XPS 光谱, 谱图中展示的 XPS 峰不对称, 存在肩峰, 利用高斯拟合将该峰分成两个峰, 分别位于 530.3±0.1 eV 和 531.7±0.1 eV, 与催化剂样品中的晶格氧 (Lattice Oxygen, O<sub>L</sub>) 和化学吸附氧 (Chemical Adsorption Oxygen, O<sub>C</sub>) 物种有关<sup>[32]</sup>。实际上, 氧化物纳米材料表面存在着大量的氧空位缺陷, 水分子很容易被吸附在表面且解离形成羟基基团<sup>[21]</sup>。因此, O 1s XPS 光谱中 O<sub>C</sub>



对应峰的强度与表面氧空位浓度相关,这些氧空位缺陷可作为电子陷阱,抑制光生电子空穴对的复合<sup>[33]</sup>。通过计算,对O 1s的XPS谱进行了定量分析,比较两种氧物种所占百分比,如图7所示。相较于纯ZnO,微量TiO<sub>2</sub>复合样品(ZT0.002)的O<sub>c</sub>含量明显提高,由31%增加到34%,表明合成过程中微量TiO<sub>2</sub>的引入有助于催化剂表面氧空位缺陷数量增多,当引入的TiO<sub>2</sub>含量增加至2 mol/mol(ZT0.02)时,表面氧空位缺陷反而减少。同时,大量TiO<sub>2</sub>复合时,样品的表面氧空位缺陷会进一步减少,并且随着含量的增加逐渐减少。减少的表面氧空位缺陷源于合成过程中ZnO和TiO<sub>2</sub>纳米晶的二次结晶以及结晶性更优的TiO<sub>2</sub>含量增加导致的晶体质量提高。

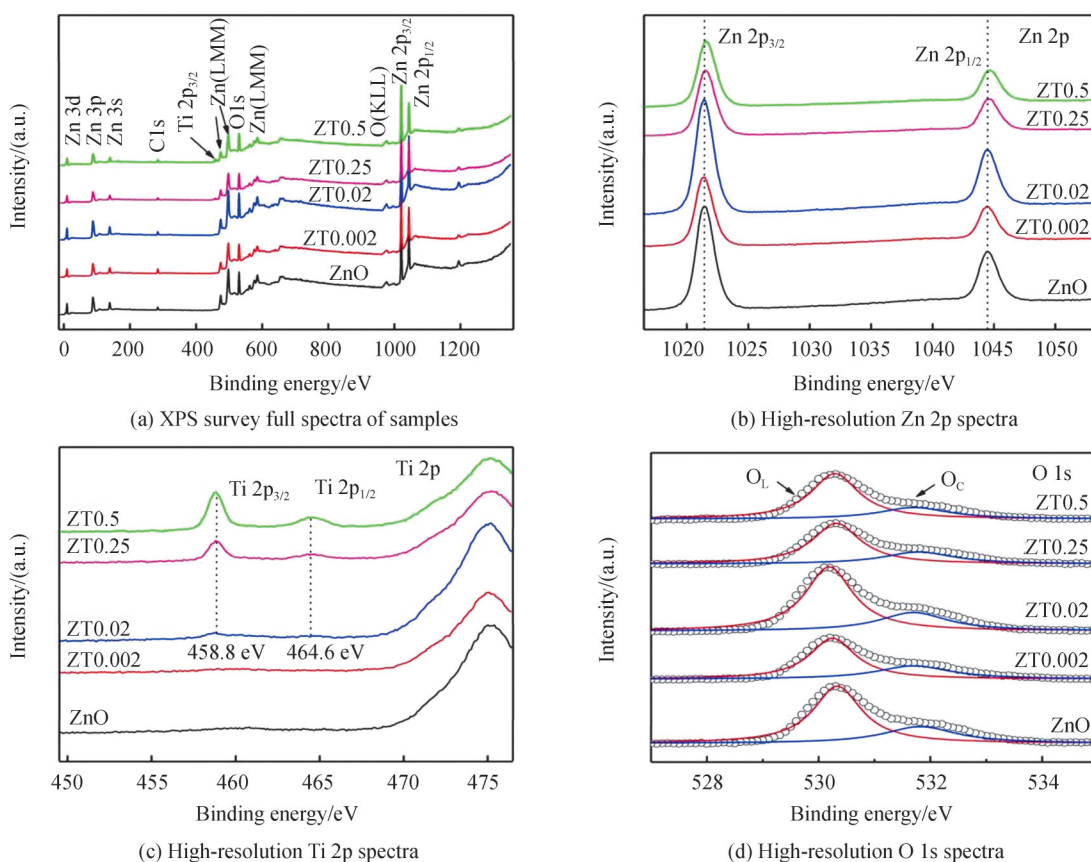


图6 样品的XPS图谱

Fig. 6 XPS spectra of samples

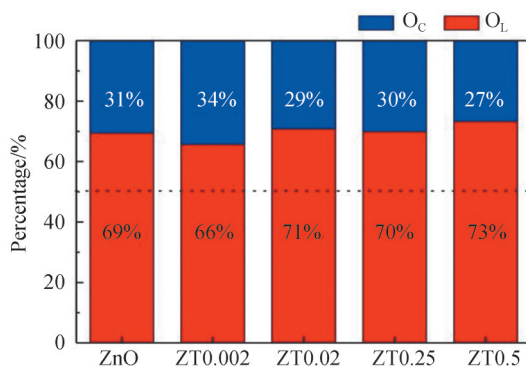


图7 样品的氧含量比例图

Fig. 7 The oxygen content ratio diagram of samples

## 2.5 缺陷态分析

图8为催化剂样品的室温电子顺磁共振(EPR)谱,其中所有样品均在 $g=2.0045$ 处表现出一强的EPR

信号峰,这是由催化剂材料中形成的氧空位缺陷捕获未配对电子所致<sup>[34-35]</sup>,因此该峰的强度可以反映材料中氧空位缺陷的浓度。随着TiO<sub>2</sub>含量的增加,ZnO/TiO<sub>2</sub>纳米复合催化剂的EPR信号峰逐渐变弱,即氧空位缺陷浓度逐渐减小,这与XPS有关表面氧空位缺陷的结论相一致。然而,对于纯ZnO样品而言,高的EPR信号峰意味着高浓度的氧空位缺陷,这与XPS的结论相反。原因在于EPR反映的是材料中总的氧空位缺陷,包括体内氧空位和表面氧空位缺陷,而XPS主要反映的是表面氧空位缺陷。结合XPS和EPR的结果,可以看出所合成的ZnO样品体内富含更多的氧空位缺陷,晶体质量较差,随着TiO<sub>2</sub>的复合量增加,体内氧空位缺陷减少,晶体质量提高,并且表面氧空位浓度先增加后减小。通常,体内氧空位作为电子陷阱无法促进表面化学反应,会提高光生电子空穴对的复合;表面氧空位作为电子陷阱可以促进表面化学反应,会降低光生电子空穴对的复合。因此,高的表面和体内氧空位缺陷比有利于催化剂高的光催化效率<sup>[36]</sup>。

## 2.6 光电特性分析

图9为所有样品的UV-Vis吸收光谱。从图中可知,商用TiO<sub>2</sub>展现出最弱的光吸收,其中低的紫外光吸收可能是由于大的颗粒所致,因为纳米颗粒粒径越小,紫外光吸收越强;低的可见光吸收是由于高的晶体质量所致,此时氧空位缺陷能级引起的带内跃迁明显减少。对于ZnO/TiO<sub>2</sub>纳米复合催化剂样品来说,紫外和可见光吸收增强,吸收带边明显红移。进一步观察发现,除了ZT0.1样品,其他复合催化剂样品的光吸收率以及吸收带边所对应的波长均处于商用TiO<sub>2</sub>和ZnO样品之间,这些现象与催化剂颗粒的粒径和氧空位浓度有着直接的联系。分析可知,商用TiO<sub>2</sub>样品中的纳米颗粒粒径最大,晶体质量最优,相应的氧空位缺陷最少;然而,合成的ZnO样品中纳米颗粒粒径较小,晶体质量变差,氧空位含量更多。实际上,氧空位的增加会导致氧化物半导体材料带隙之间出现缺陷能级,增强可见光的吸收,当这种空位缺陷增加到一定程度时,局域化的缺陷能级会靠近价带变得连续,导致价带顶上移,缩小了带隙宽度<sup>[37-38]</sup>。因此,合成的ZnO表现出更高的可见光吸收和更靠近长波长的吸收带边。通过Tauc plot公式(式(3))计算得到了商用TiO<sub>2</sub>和合成ZnO样品的带隙<sup>[39-41]</sup>,分别为3.12和3.17 eV,如图9中的插图所示。

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

式中, $\alpha$ 为吸光指数, $h\nu$ 为光子能量, $A$ 为常数, $E_g$ 为半导体的带隙宽度。因为吸光度或 $\alpha$ 对 $E_g$ 不影响,所以式中的 $\alpha$ 可由吸光度替代;指数 $n$ 与半导体类型有关,通常ZnO为直接带隙半导体, $n$ 取1/2,而TiO<sub>2</sub>为间接带隙半导体, $n$ 取2。

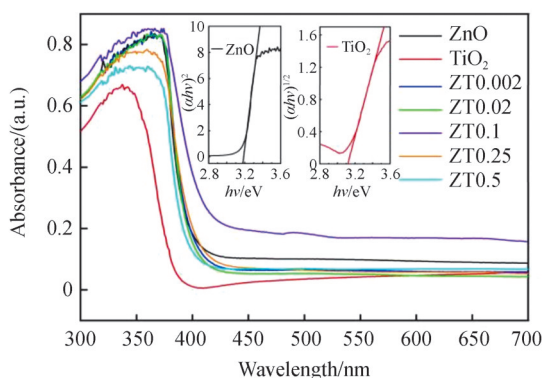


图9 样品的紫外-可见吸收光谱  
Fig. 9 UV-vis absorption spectra of samples

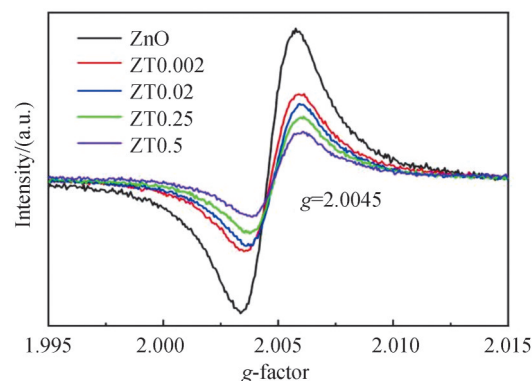


图8 样品在室温下的电子顺磁共振谱  
Fig. 8 Energy paramagnetic resonance spectra of the samples at room temperature

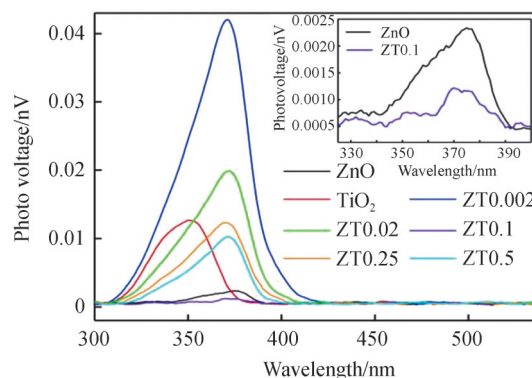


图10 样品的表面光电电压图谱  
Fig. 10 The surface photovoltage spectra of samples

对于光催化剂而言,高的光吸收表明较高的量子产率,意味着光激发产生的电子-空穴对更多,但决定催化效率的往往是迁移到催化剂表面参与氧化还原反应的电子和空穴的数量,这与催化剂中电子-空穴的分离率有直接联系。表面光电压(SPV)光谱测量能够反映材料中的光生电荷载流子分离效率<sup>[42]</sup>,图10为所有催化剂样品的SPV光谱,插图为ZnO和ZT0.1在320~400 nm光波段SPV光谱的放大图。如图所示,位于紫外光区域的信号峰源于样品在紫外光激发下本征带-带跃迁产生的电子-空穴对有效分离后在氧化铟锡(Indium Tin Oxide, ITO)导电面和铝极板产生的电压。其中,商用TiO<sub>2</sub>的SPV峰位于波长351 nm处,而ZnO及ZnO/TiO<sub>2</sub>复合光催化剂的SPV峰位于波长 $372 \pm 4$  nm处,并且复合样品对400 nm附近的蓝光均表现出电压响应,其与紫外-可见吸收光谱的结果相一致。除了ZT0.1样品,随着TiO<sub>2</sub>含量的增加,SPV峰的强度先增加后逐渐减小,在ZT0.002样品上达到最大值,此外,其他复合样品的SPV峰强度均高于ZnO。这些结果与催化剂的微结构变化有关,当在合成ZnO催化剂过程中添加微量的TiO<sub>2</sub>(如ZT0.002和ZT0.02)时,微量的TiO<sub>2</sub>调节了ZnO的成核、结晶及晶体生长过程,晶体内的氧原子缺失减少,晶体质量增加,而晶体表面更多的氧原子缺失,形成更多的表面氧空位缺陷,促进了光生载流子分离,SPV响应增强<sup>[43-44]</sup>;当复合大量TiO<sub>2</sub>(如ZT0.25和ZT0.5)时,在ZnO、TiO<sub>2</sub>和Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>之间形成的异质结促进了光生载流子的分离,因此复合催化剂的SPV响应均大于ZnO。TiO<sub>2</sub>高于ZnO的SPV响应归因于高的晶体质量和少的颗粒团聚,减少了光生载流子在晶体内部和晶界处的复合。

### 3 光催化机制

为了阐述复合催化剂性能变化的原因以及催化反应机理,开展了抑制剂实验,以确定参与有机污染物降解反应的活性物种。当在MB水溶液中添加对苯醌(一种超氧自由基(Superoxide radical,  $\cdot O_2^-$ )的捕获剂<sup>[45]</sup>)时,在模拟太阳光照下ZT0.002催化剂样品的降解效率有一定程度的降低,如图11(a)和(b),然而MO

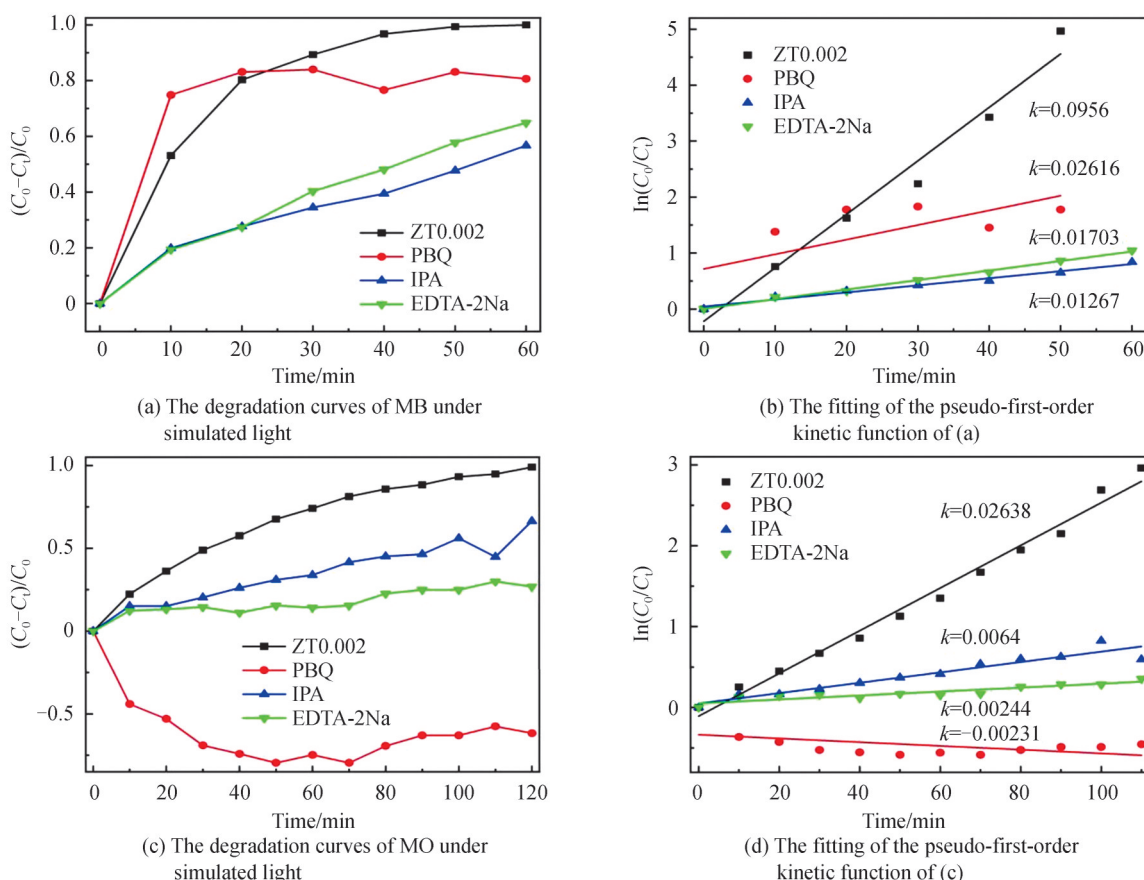
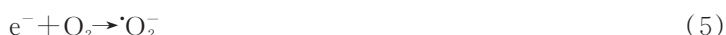


图11 模拟太阳光照下不同抑制剂对ZT0.002纳米复合催化剂光降解MB和MO的影响

Fig. 11 Effect of different scavengers on the photocatalytic degradation of MB and MO over ZT0.002 nanocomposite under simulated solar light illumination

水溶液中加入对苯醌后,降解完全被抑制,如图 11(c)和(d)。当在 MB 和 MO 水溶液中分别添加异丙醇(一种羟基自由基(Hydroxyl radicals,  $\cdot\text{OH}$ )抑制剂<sup>[46]</sup>)和乙二胺四乙酸二钠(一种空穴清除剂<sup>[47]</sup>)时,两者的降解效率均有较大程度的降低。综上所述,在含有 ZT0.002 催化剂样品的光催化反应系统中,参与 MB 和 MO 降解的表面活性物种包括  $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$  和空穴,其中,  $\cdot\text{O}_2^-$  在 MO 的降解反应中起主导作用。

图 12 描述 ZnO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合光催化剂在模拟太阳光照射下的催化机理,用于阐述催化剂微结构对光催化活性的影响机制。当微量 TiO<sub>2</sub> 复合 ZnO(如 ZT0.002 样品)时,复合催化剂中未发现有其他成分存在,因此增强的光催化活性主要源于表面氧空位缺陷的增加,其增强机理如图 12(a)所示。随着模拟太阳光的照射,ZT0.002 催化剂中绝大多数的光生电荷载流子产生于光子能量( $h\nu$ )大于 ZnO 带隙能(3.17 eV)的紫外光诱导的带-带跃迁,即价带中的电子吸收光子的能量跃迁到导带,从而在价带产生空穴,而部分可见光可激发氧空位缺陷能级(通常作为浅施主能级靠近价带,见图 12(a))与导带之间的电子跃迁,增加了光生电荷载流子的数量。此外,表面氧空位缺陷作为活性位点,不仅能够通过捕获电子抑制光生电子-空穴对的复合<sup>[23]</sup>,而且能够增加污染物分子的吸附<sup>[34]</sup>。这些积极的变化促进了  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  的形成,见反应式(4)和(5)<sup>[23]</sup>,加快了污染物分子的分解。因此,相比纯 ZnO 和商用 TiO<sub>2</sub>,复合微量 TiO<sub>2</sub> 的 ZnO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合光催化剂对 MO 的降解活性更高。



当大量 TiO<sub>2</sub> 复合 ZnO(如 ZT0.5 样品)时,增强的 MO 光催化降解效率主要源于多元异质界面电荷转移效应,如图 12(b)所示。依据之前的工作<sup>[48-49]</sup>,在图中绘制出了 ZnO、TiO<sub>2</sub>、Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 的能级位置。由于这三者的带隙能分别为 3.17、3.12、3.00 eV<sup>[48]</sup>,并且 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 的导带电势比 ZnO 和 TiO<sub>2</sub> 的导带电势更负,而 ZnO 的导带电势又比 TiO<sub>2</sub> 的导带电势更负,其价带电势变化趋势一致,因此 ZnO、TiO<sub>2</sub>、Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 之间形成交错的 II 型异质结结构。此时,当光子能量大于三者带隙能的光照射到复合催化剂表面时,被激发的电子会依次从 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 导带迁移至 ZnO 导带并接着迁移至 TiO<sub>2</sub> 导带,同时光生空穴会依次从 TiO<sub>2</sub> 价带迁移至 ZnO 价带并接着迁移至 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 价带。随着光生电荷载流子的迁移过程发生,在 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 和 ZnO、ZnO 和 TiO<sub>2</sub> 界面处形成内建电场,该界面电场有效地促进了光生电子-空穴的定向分离,延长了电荷载流子的寿命,光催化活性提高。

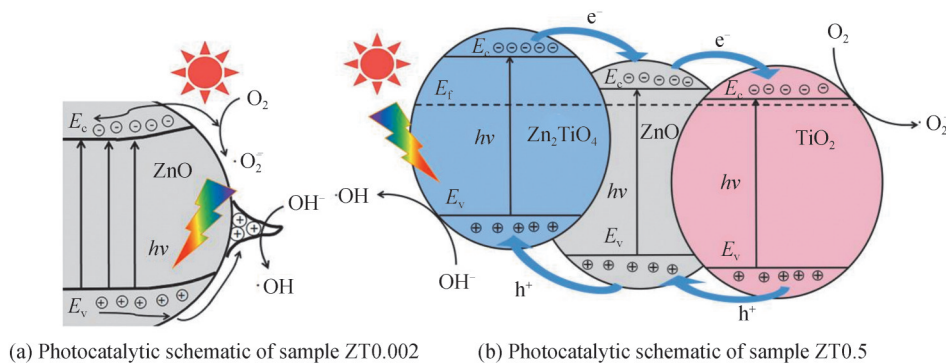


图 12 光催化机理

Fig. 12 Photocatalytic schematic

2.1 节提及到的 ZnO 和 TiO<sub>2</sub> 分别对 MO 和 MB 光催化降解的特异性,其原因可能与污染物溶液的 pH 值有关<sup>[50-52]</sup>。溶液的 pH 值决定着催化剂表面的带电性,从而影响染料分子在其表面的吸附。由于大多数金属氧化物的两性行为,考虑以下两个平衡反应



在 pH 值高于催化剂零电荷电位的情况下,根据以上平衡关系,催化剂表面带负电荷,而 MB 为阳离子染料,相较于阴离子染料 MO,更易被带负电的 TiO<sub>2</sub> 样品表面吸附。这加快了 TiO<sub>2</sub> 对 MB 的光降解,并且光降解 MB 的速率远大于其光降解 MO 的速率。JASEELA P K 等在研究 TiO<sub>2</sub>-聚乙醇醇薄膜(Polyvinyl

Alcohol, PVA)复合物的光催化特性时发现因自身和MB间的静电吸附作用以及表面 $\zeta$ 电势呈负值,其对阳离子染料MB有高选择性,而阴离子染料MO则很难在TiO<sub>2</sub>-PVA表面上吸附<sup>[53]</sup>。

#### 4 催化剂的应用探索

为探索催化剂的实际应用,研究了催化剂的稳定性和催化剂用量以及污染物溶液pH值对催化活性的影响。如图13(a)和(d)所示,ZT0.002催化剂样品在模拟太阳光照射下分别对MB和MO进行五次循环光降解后,其光催化效率并无明显变化,表明所制备样品的光催化稳定性较好。图13(b)和(e)分别为不同催化剂剂量(0.01~0.3 g/L)的ZT0.002在模拟太阳光照射下对MB和MO的降解曲线。可以看出,无论是MB

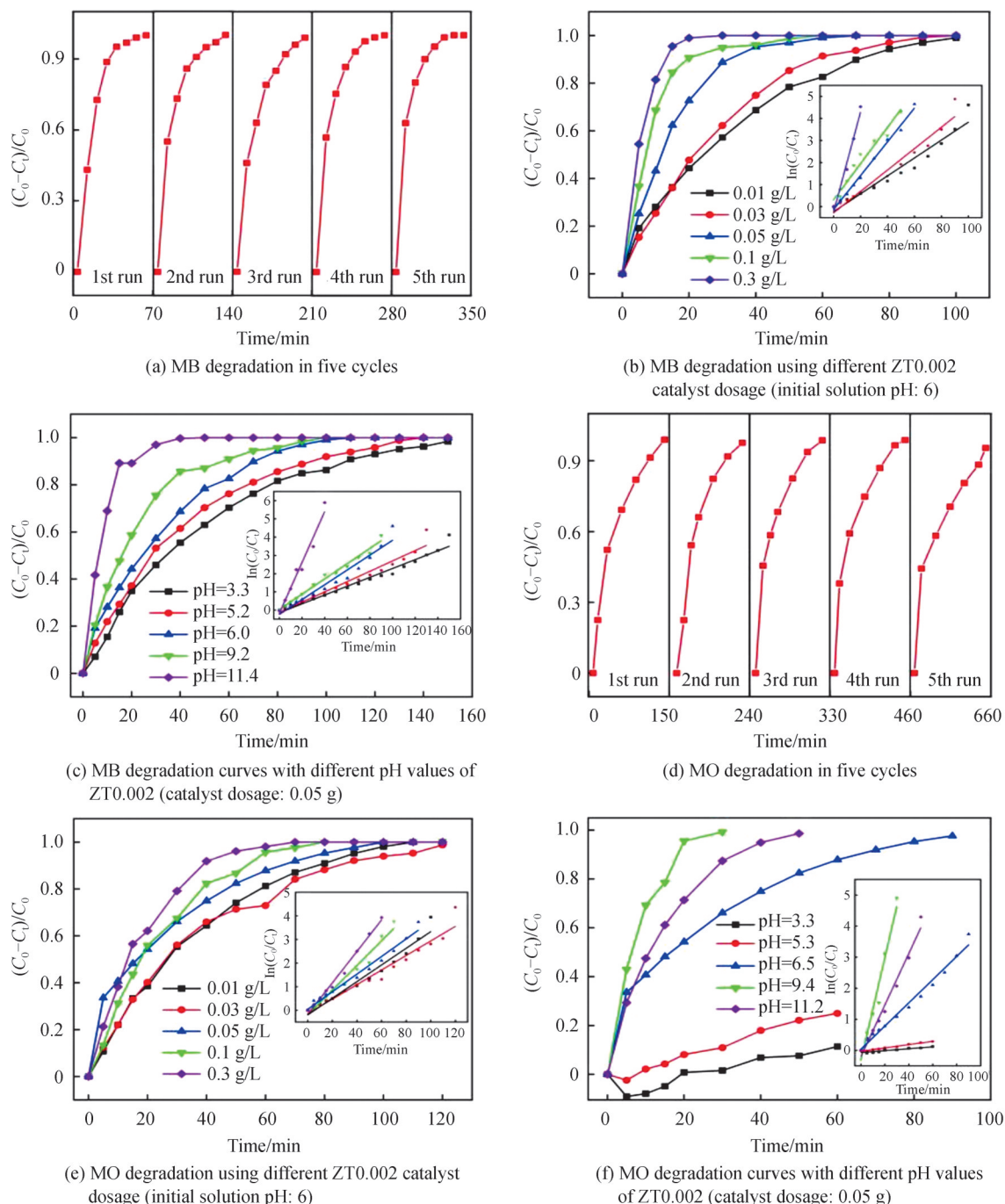


图13 模拟光下ZT0.002样品在不同外界条件下降解MB和MO的效率曲线(插图为准一级动力学拟合曲线)  
Fig. 13 The efficiency curves of MB, MO degradation of ZT0.002 sample under simulated sunlight in different external conditions (the inset is the fitting of the pseudo-first-order kinetic function)

还是MO,催化剂剂量的增加均提高了污染物分解的效率,提高的效率可归因于更多的催化剂为污染物分子和入射光提供了更多的活性位点,增加了催化剂表面的氧化还原反应。图13(c)和(f)分别为不同初始pH值(3~11)污染物溶液中ZT0.002催化剂样品在模拟太阳光照射下对MB和MO的降解曲线。如图所示,在碱性(pH>7)环境下,ZT0.002催化剂样品光催化降解污染物的效率明显更高,而在酸性(pH<7)环境下其光催化降解效率降低,尤其降解MO极其缓慢。当pH小于7时,依据反应式(6)和(7),催化剂表面表现出正电性,不利于阳离子染料MB的表面吸附。同时,当溶液处于高pH值状态时,溶液中含有高浓度的OH<sup>-</sup>离子,该离子可进一步生成具有强氧化性的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )。在催化反应过程中,羟基自由基主导阴离子染料MO在溶液中的光催化行为<sup>[40]</sup>,因此光催化降解MO速率在碱性环境下得到提升。

## 5 结论

本文基于修饰的高分子网络凝胶法,制备了ZnO/TiO<sub>2</sub>纳米复合光催化剂,Ti的含量(即Ti/(Ti+Zn)摩尔比)分别为0.26 mol/mol、2.11 mol/mol、10.63 mol/mol、21.81 mol/mol、33.94 mol/mol,并且研究了所制备样品在模拟太阳光照下对有机污染物(MB、MO)的光催化降解特性。其中,ZnO和TiO<sub>2</sub>对有机物的光催化降解具有明显的选择性,前者更适合催化降解MO,而后者更适合催化降解MB。此外,当在ZnO合成过程中添加微量TiO<sub>2</sub>时,ZnO催化剂表面的氧空位缺陷增加,这提高了催化剂中光生电荷载流子的分离率以及有机物分子的表面吸附,因此提高了其对MO的光催化降解效率;当大浓度TiO<sub>2</sub>复合ZnO时,催化剂材料是一种由ZnO、TiO<sub>2</sub>、Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>构成的多元异质结结构,这种结构增强了异质结界面电荷转移效应,促进了光生电子-空穴对的分离,催化剂活性得到改善。最后,通过光催化循环降解MB和MO的实验证实了所合成光催化剂的高稳定性,并基于催化剂用量和pH值对催化剂活性的影响实验,发现适当增加催化剂用量或污染物水溶液的pH值有利于ZnO/TiO<sub>2</sub>纳米复合光催化剂获得更高的催化效率。

### 参考文献

- [1] IERVOLINO G, ZAMMIT I, VAIANO V, et al. Limitations and prospects for wastewater treatment by uv and visible-light-active heterogeneous photocatalysis: a critical review[M]. Topics in Current Chemistry Collections, Springer, 2020.
- [2] LIU C. Nanophotocatalytic and photocatalytic environment purification materials[M]. Chemical Industry Press, 2008. 刘春艳. 纳米光催化及光催化环境净化材料[M]. 化学工业出版社, 2008.
- [3] WANG L, LIU S, WANG Z, et al. Piezotronic effect enhanced photocatalysis in strained anisotropic ZnO/TiO<sub>2</sub> nanoplatelets via thermal stress[J]. ACS Nano, 2016, 10(2): 2636-2643.
- [4] ZHANG Lisheng, LI Hui, ZHANG Hanxin, et al. Research progress on application and preparation of nano-zinc oxide[J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 2: 79-83. 张立生,李慧,张汉鑫,等. 纳米氧化锌的应用及制备工艺研究进展[J]. 湿法冶金, 2019, 2: 79-83.
- [5] TIAN H, FAN H, LI M, et al. Zeolitic imidazolate framework coated ZnO nanorods as molecular sieving to improve selectivity of formaldehyde gas sensor[J]. ACS Sensors, 2016, 1(3): 243-250.
- [6] MA L, FAN H, TIAN H, et al. The n-ZnO/n-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction formed by a surface-modification and their potential barrier-control in methanal gas sensing [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 222: 508-516.
- [7] ZOU X, FAN H, TIAN Y, et al. Synthesis of Cu<sub>2</sub>O/ZnO hetero-nanorod arrays with enhanced visible light-driven photocatalytic activity[J]. CrystEngComm, 2014, 16(6): 1149-1156.
- [8] ZHANG P, ZHU S, HE Z, et al. Photochemical synthesis of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite nanotube arrays with enhanced lithium storage performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 674: 1-8.
- [9] XU W, JI W, JING P, et al. Efficient inverted quantum-dot light-emitting devices with TiO<sub>2</sub>/ZnO bilayer as the electron contact layer[J]. Optical Society of America, 2014, 39: 426-429.
- [10] DAO T D, DANG C T T, HAN G, et al. Chemically synthesized nanowire TiO<sub>2</sub>/ZnO core-shell p-n junction array for high sensitivity ultraviolet photodetector[J]. Applied Physics Letters, 2013, 103: 193119.
- [11] RAMBU A P, URSU L, IFTIMIE N, et al. Study on Ni-doped ZnO films as gas sensors[J]. Applied Surface Science, 2013, 280: 598-604.
- [12] YI S, CUI J, LI S, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of Fe/ZnO for rhodamine B degradation and its photogenerated charge transfer properties[J]. Applied Surface Science, 2012, 319(15): 230-236.
- [13] MACIAS-SANCHEZ J J, HINOJOSA-REYES L, CABALLERO-QUINTERO A, et al. Synthesis of nitrogen-doped ZnO by sol-gel method: characterization and its application on visible photocatalytic degradation of 2,4-D and picloram herbicides[J]. Photochemical and Photobiological Sciences, 2015, 14: 536-542.

- [14] CHEN Yu, YU Fei, LIU Yutong, et al. Effects of different synthesis process on photocatalytic properties of ZnO/Ag nanocomposites prepared by sol-gel method[J]. *Materials Reports*, 2017, 31(24): 120-124+140.  
陈雨,余飞,刘禹彤,等.不同合成过程对溶胶-凝胶法制备的ZnO/Ag纳米复合材料光催化性能的影响[J].*材料导报*, 2017, 31(24): 120-124+140.
- [15] VENKATA M, JUAN P, CORREA B, et al. ZnO-TiO<sub>2</sub> nanocomposite films for high light harvesting efficiency and fast electron transport in dye-sensitized solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 23864-23870.
- [16] CHEN D, ZHANG H, HU S, et al. Preparation and enhanced photoelectrochemical performance of coupled bicomponent ZnO-TiO<sub>2</sub> nanocomposites[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(1): 117-122.
- [17] JIA Zhe, REN Shuai, ZHANG Jiejing, et al. Fabrication and photocatalytic activity of heterojunction type CuO/ZnO composite nanowires[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(1): 0150004.  
贾哲,任帅,张洁静,等.异质结型CuO/ZnO复合纳米线的制备及光催化性能[J].*光子学报*, 2021, 50(1): 0150004.
- [18] WANG Zhumei, LI Yueming, LIAO Runhua, et al. Preparation and photocatalytic properties of NiO/TiO<sub>2</sub> nanotubes by hydrothermal method[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(3): 0316003.  
王竹梅,李月明,廖润华,等.NiO/TiO<sub>2</sub>复合纳米管的水热制备及光催化性能[J].*光子学报*, 2019, 48(3): 0316003.
- [19] TOBAJAS M, BELVER C, RODRIGUEZ J J, et al. Degradation of emerging pollutants in water under solar irradiation using novel TiO<sub>2</sub>-ZnO/clay nanoarchitectures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 309: 596-606.
- [20] YUAN S, MU J, MAO R, et al. All-nanoparticle self-assembly ZnO/TiO<sub>2</sub> heterojunction thin films with remarkably enhanced photoelectrochemical activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 5719-5725.
- [21] ZHA R, NADIMICHERLA R, GUO X, et al. Ultraviolet photocatalytic degradation of methyl orange by nanostructured TiO<sub>2</sub>/ZnO heterojunctions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 6565.
- [22] LIU Yutong, XU Xiaonan, CHEN Yu, et al. Comparative study on the synthesis of ZnO nanocrystals by sol-gel and polymer network gel method[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2017, 46(5): 942-949.  
刘禹彤,徐小楠,陈雨,等.溶胶-凝胶法和高分子网络凝胶法合成光催化ZnO纳米晶的比较研究[J].*人工晶体学报*, 2017, 46(5): 942-949.
- [23] LIU Y, ZHANG Q, XU M, et al. Novel and efficient synthesis of Ag-ZnO nanoparticles for the sunlight-induced photocatalytic degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 476: 632-640.
- [24] LI J, ZHANG Q, YUAN H, et al. Chemically synthesized (Ag, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-codoped ZnO nanoparticles for achieving superior visible photodegradation and enhanced gas sensing activity[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23: 13797-13807.
- [25] LI Hai, LUO Kaiyi, HU Wenyu, et al. Facile synthesis of core-shell structure ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano-composite with enhanced photocatalytic activity[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(11): 1116001.  
李含,罗凯怡,胡文字,等.核-壳结构ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米复合材料的简易合成及光催化活性研究[J].*光子学报*, 2021, 50(11): 1116001.
- [26] CHENG L, QIU S, CHEN J, et al. A practical pathway for the preparation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decorated TiO<sub>2</sub> photocatalysts with enhanced visible-light photoactivity[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 190: 53-61.
- [27] QI H, LIU H, ZHANG L, et al. Photodegradation of methyl orange over CdS-TiO<sub>2</sub>/L-zeolite composite photocatalyst [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2019, 29: 564-571.
- [28] KANDULA S, JEEVANANDAM P. Visible-light-induced photodegradation of methylene blue using ZnO/CdS heteronanostructures synthesized through a novel thermal decomposition approach [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16: 2452.
- [29] ISLAM M N, GHOSH T B, CHOPRA K L, et al. XPS and X-ray diffraction studies of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films[J]. *Thin Solid Films*, 1996, 280: 20-25.
- [30] GIANNAKOPOULOU T, TODOROVA N, TRAPALIS C, et al. Effect of fluorine doping and SiO<sub>2</sub> under-layer on the optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films[J]. *Materials Letters*, 2007, 61: 4474-4477.
- [31] TODOROVA N, GIANNAKOPOULOU T, ROMANOS G, et al. Preparation of fluorine-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts with controlled crystalline structure[J]. *International Journal of Photoenergy*, 2008: 534038.
- [32] LUO K, ZHANG Q, YUAN H, et al. Facile synthesis of Ag/Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O nanoparticle compound photocatalyst for high-efficiency photocatalytic degradation: insights into the synergies and antagonisms between Cu and Ag [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(1): 48-56.
- [33] DENG Z, CHEN M, GU G, et al. A facile method to fabricate ZnO hollow spheres and their photocatalytic property[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112: 16-22.
- [34] ZHANG Q, XU M, YOU B, et al. Oxygen vacancy-mediated ZnO nanoparticle photocatalyst for degradation of methylene blue[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(3): 353.

- [35] ZHANG Q, CHEN C, LIU Y, et al. Improved response/recovery speeds ZnO nanoparticle-based sensor toward NO<sub>2</sub> gas under UV irradiation induced by surface[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30: 11395-11403.
- [36] KONG M, LI Y, CHEN X, et al. Tuning the relative concentration ratio of bulk defects to surface defects in TiO<sub>2</sub> nanocrystals leads to high photocatalytic efficiency[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(41): 16414-16417.
- [37] LV Y, PAN C, MA X, et al. Production of visible activity and UV performance enhancement of ZnO photocatalyst via vacuum deoxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 138: 26-32.
- [38] LV Y, YAO W, MA X, et al. The surface oxygen vacancy induced visible activity and enhanced UV activity of a ZnO<sub>1-x</sub> photocatalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(12): 3136-3146.
- [39] TAUC J, GRIGOROVICI R, VANCU A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium [J]. *Physica Status Solidi*, 1966, 15: 627-637.
- [40] ABELES F. Optical properties of solids[M]. 1972: 277-310.
- [41] DAVIS E A, MOTT N F. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors[J]. *Philosophical Magazine*, 1970, 22: 903-922.
- [42] CHEN R, FAN F, DITTRICH T, et al. Imaging photogenerated charge carriers on surfaces and interfaces of photocatalysts with surface photovoltage microscopy[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47: 8238-8262.
- [43] MCCLUSKEY M, JOKELA S. Defects in ZnO[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106: 071101.
- [44] BANERJEE S, PILLAI S C, FALARAS P, et al. New insights into the mechanism of visible light photocatalysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(15): 2543-2554.
- [45] ZHENG X, LI D, LI X, et al. Construction of ZnO/TiO<sub>2</sub> photonic crystal heterostructures for enhanced photocatalytic properties[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 168: 408-415.
- [46] FENG Chang, DENG Xiaoyan, NI Xiaoxiao, et al. Fabrication of carbon modified porous ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(12): 2349-2357.  
冯昌, 邓晓燕, 倪晓晓, 等. 碳点修饰多孔 ZnO 纳米棒增强光催化性能[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(12): 2349-2357.
- [47] SHI W, GUO F, WANG H, et al. Carbon dots decorated the exposing high-reactive (111) facets CoO octahedrons with enhanced photocatalytic activity and stability for tetracycline degradation under visible light irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 219: 36-44.
- [48] MANCHALA S, NAGAPPAGARI L R, VENKATAKRISHNAN S M, et al. Facile synthesis of noble-metal free polygonal Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> nanostructures for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution under solar light irradiation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(29): 13145.
- [49] MATSUMOTO Y. Energy positions of oxide semiconductors and photocatalysis with iron complex oxides[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 126: 227e34.
- [50] ANDREA P, GIANCARLO B, MARIO P, et al. Photocatalytic degradation of azo dyes. Pilot plant investigation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 2566-2571.
- [51] KANSAL S K, SINGH M, SUD D. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141: 581-590.
- [52] VERMA S, RAO B T, JAYABALAN J, et al. Studies on growth of Au cube-ZnO core-shell nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange dyes in aqueous media and in presence of different scavengers[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(4): 103209.
- [53] JASEELA P K, GARVASIS J, JOSEPH A. Selective adsorption of Methylene Blue (MB) dye from aqueous mixture of MB and Methyl Orange (MO) using Mesoporous Titania (TiO<sub>2</sub>)-Poly Vinyl Alcohol (PVA) nanocomposite[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 286: 110908.



## Facile Synthesis of ZnO/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Photocatalysts and Study of Their Photocatalytic Performance

PAN Zemei<sup>1</sup>, ZHANG Qiuping<sup>1,2</sup>, SONG Man<sup>1</sup>, YUAN Huan<sup>1</sup>, LIU Yutong<sup>3</sup>,  
SU Yuanjie<sup>2</sup>, XU Ming<sup>1</sup>

(1 *College of Electronic Information & Key Lab of Information Materials of Sichuan Province, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China*)

(2 *State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Optoelectronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China*)

(3 *Laboratory of Superconductivity and Material Applications, College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China*)

**Abstract:** The composite nanostructures composed of different semiconductors endow them with the high separation rate of photogenerated electrons and holes through the charge transfer effect at the heterojunction interface, to achieve high performances of the photocatalysts. Based on such nanostructure, multiple nano-heterostructure photocatalysts has become a research hotspot in the field of photocatalysis. Among them, ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite material exhibits excellent photocatalytic performances, while the existing synthesis process is complex and limits its industrial application in photocatalysis. For this reason, based on the modified polymer network gel method, we prepared a highly efficient ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalyst by the simply designed process routes, and adjusted the ratio of the components in the composites to optimize the photocatalytic performance. The TiO<sub>2</sub> content was calculated according to the molar ratio of Ti/(Ti + Zn), which are 0.2 mol/mol, 2 mol/mol, 10 mol/mol, 25 mol/mol and 50 mol/mol respectively. The corresponding samples were labeled as ZT0.002, ZT0.02, ZT0.1, ZT0.25 and ZT0.5. The phase compositions, morphology features, microstructures, surface chemical states, and optical and electrical properties of the catalysts were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, transmission electron microscope, inductively coupled plasma mass spectrum, X-ray photoelectron spectroscopy, electron paramagnetic resonance spectrum, ultraviolet and visible spectrophotometry and steady-state surface photovoltage spectra. Also, we studied the photocatalytic degradation characteristics of the catalysts toward methylene blue and methyl orange under simulated sunlight irradiation. Correspondingly, the mechanism about the change in the composition of the composite photocatalyst causing the change in its catalytic activity was proposed. The results of the study indicated that the addition of a small amount of TiO<sub>2</sub> and compositing with the high-concentration TiO<sub>2</sub> both improved the catalytic activity of the granular ZnO nanophotocatalyst. Under simulated sunlight irradiation, they possess the higher degradation efficiencies to methyl orange, and the enhanced performances are respectively attributed to the enhanced charge carrier separation efficiencies caused by the increased surface oxygen vacancy defects and the enhanced interfacial charge transfer in the multi-heterojunction structure. To be specific, the phase composition and microstructure analysis indicated that the only hexagonal wurtzite phase ZnO is observed in ZT0.002, while there is a multi-heterojunction structure composed of hexagonal wurtzite phase ZnO, anatase phase TiO<sub>2</sub> and cubic phase Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> for the samples compositing with the high-concentration TiO<sub>2</sub>. The morphology feature analysis indicated that ZT0.002 and ZT0.5 exhibit less particle agglomeration, uniform particle size distribution and larger average particle size compared with other samples. Although the large average particle size results in a small specific surface area, less particle agglomeration reduces the recombination of electrons and holes migrating to the interfaces between the crystals. The surface chemical state and defect situation analysis indicated that ZT0.002 has a higher concentration of surface oxygen vacancy defects than that of ZnO, which is caused by the regulation of the nucleation, crystallization and crystal growth process of ZnO by a trace amount of TiO<sub>2</sub>. The increased surface oxygen vacancies promote the separation of photogenerated carriers and increase the active adsorption sites for the reactant molecules. Likewise, the photogenerated carrier separation efficiency is enhanced by the formation of the multi-heterojunction structure among ZnO, TiO<sub>2</sub> and Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. In addition, ZnO and TiO<sub>2</sub> showed a certain selectivity for the photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange, which is related to the electrification of the catalyst surface and the

ionicity of pollutant molecules. Radical scavenger experiments showed that the surface active species such as hydroxyl radicals and superoxide radical as well as photogenerated holes participate in the degradation reactions of methylene blue and methyl orange on the catalyst surfaces, and superoxide radical plays a dominant role in the degradation of methyl orange. Cycling experiments evidenced the high stability of the as-prepared photocatalyst. For practical applications, the influences of the catalyst dosage and pH value of the pollutant solution on the photocatalytic performance of the catalyst have also been studied.

**Key words:** Photocatalysis; Multiheterojunction; Oxygen vacancy; ZnO; TiO<sub>2</sub>

**OCIS Codes:** 160.4236; 160.4760; 350.4990; 350.5130; 350.6050