

可见光驱动的氧化锌基光催化剂研究进展

赵海涛¹, 高 鹏¹, 苏鹏程¹, 欧玉静², 王俊峰^{3*}

¹中国水利水电第六工程局有限公司, 辽宁 沈阳

²兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州

³中国科学院西北生态环境资源研究院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2021年10月9日; 录用日期: 2021年11月5日; 发布日期: 2021年11月12日

摘 要

在光催化领域中倍受青睐的氧化锌(ZnO)具有较强的氧化还原能力、形貌多样易控制、良好的化学稳定性、低成本等优点, 但电子空穴复合率高、仅在紫外区进行光催化、易发生光腐蚀等缺点, 限制了其在光催化方面的应用。针对以上问题, 本文主要从缺陷构建及等离子共振对ZnO光催化活性的影响进行综述, 同时对改性方法/使用物质的协同作用进行陈述。最后, 对ZnO基光催化剂在可见光下进行光催化反应的未来发展趋势进行了展望。

关键词

氧化锌, 光催化, 协同作用, 可见光

Research Progress of Visible Light-Driven Zinc Oxide-Based Photocatalysts

Haitao Zhao¹, Peng Gao¹, Pengcheng Su¹, Yujing Ou², Junfeng Wang^{3*}

¹SinoHydro No.6 Bureau Co., Ltd., Shenyang Liaoning

²Petroleum Chemical Industry Engineering College, Lanzhou University of Technology, Lanzhou Gansu

³Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou Gansu

Received: Oct. 9th, 2021; accepted: Nov. 5th, 2021; published: Nov. 12th, 2021

Abstract

Zinc oxide (ZnO), which is popular in the field of photocatalysis, has the advantages of strong redox ability, diverse and easy-to-control morphologies, good chemical stability, and low cost. How-

*通讯作者。

文章引用: 赵海涛, 高鹏, 苏鹏程, 欧玉静, 王俊峰. 可见光驱动的氧化锌基光催化剂研究进展[J]. 材料科学, 2021, 11(11): 1171-1178. DOI: 10.12677/ms.2021.1111136

ever, the electron-hole recombination rate is high, the photocatalysis occurs only in the ultraviolet region, and ZnO is prone to photocorrosion. These shortcomings limit its application in the photocatalysis field. In view of the above problems, this article mainly reviews the effects of defect construction and plasmon resonance on the photocatalytic activity of ZnO, and also presents the synergy of modification methods/substances used. Finally, the future development trend of photocatalytic reaction of ZnO-based photocatalyst under visible light is forecasted.

Keywords

Zinc Oxide, Photocatalysis, Synergy, Visible Light

Copyright © 2021 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

光催化剂能够在光诱导下与待催化物质发生氧化还原反应,从而可去除废水、空气等中的有机污染物、无机污染物、细菌和病毒以及分解水产氢等。二氧化钛(TiO_2)是研究最早最广泛的光催化材料,具有优良的物理化学特性及光催化活性,是光催化剂改性的明星模型。很多光催化剂的研究与开发均参考 TiO_2 的相关研究,其中氧化锌(ZnO)由于其较强的氧化还原能力及晶体内部存在固有偶极,其电子迁移率比 TiO_2 高 10~100 倍,具有更低的电阻、更高的电子转移率以及能吸收更大比例的紫外光谱,其相应的阈值为 425 nm [1] [2] [3]。 ZnO 晶体生长较易被调控,因此成为了新的明星模型光催化材料[3] [4]。与 TiO_2 相似, ZnO 本征带隙较宽只能吸收太阳光谱的紫外光(约占 4%),从而在光催化过程起始光吸收阶段表现出较低的光电转化效率,使光催化表观速率常数较小,限制其实际应用[5]。此外, ZnO 还有易发生光腐蚀、光生载流子的复合等缺点[6] [7] [8]。因此,提高 ZnO 对太阳光谱利用率、光生载流子分离效率及稳定性三大问题成为该材料研究过程中的重要课题。本文将从单一改性出发,重点论述多重改性的协同作用,并对其未来发展趋势进行展望。

2. 氧化锌改性研究进展

ZnO 一般为六角纤锌矿结构,其宽禁带为 3.1~3.4 eV,具有较大激子结合能(60 meV)。 ZnO 晶体生长可通过加入表面活性剂、封端剂、模板剂等对其颗粒尺寸及形貌进行调控[9] [10]。较小的粒径使 ZnO 光响应范围变窄,但可通过提高氧化还原能力及较大比表面积提高其催化活性。形貌调控一方面可控暴露高能晶面,从而使样品具有更高的光催化活性。另一方面可通过构筑空心结构、光子晶体等手段增加光在材料内部的折射与散射,从而增强光利用率,但其本征光吸收性能没有发生改变。

目前针对 ZnO 本征光吸收范围的改性方法为掺杂和缺陷,而非本征光响应能力提升的改性方法有复合、等离子体共振、染料敏化。这些方法中,有一些是多功能的,如果一种以上方法联立会表现出更好的性能。其制备方法有很多,其中绿色合成法近年来备受关注。一般将生物提取物作为还原剂、稳定剂、封端剂合成 ZnONPs ,由于其合成路线简单、环保、无毒等优良特性。Siripreddy [11]等人用小球藻提取物,合成了平均晶粒尺寸为 11.6 nm 的球形 ZnONPs 。Sorbiun [12]等人用橡果壳提取物为还原剂和稳定剂合成平均粒径为 34 nm ZnO 和 CuO NPs 。K. Rambabu [13]等人用果浆废料(DPW)提取物作为还原剂,合成球形、纳米尺寸(30 nm 非团聚) ZnONPs 。K. Elumalai [14]等人以印楝叶提取物为原料合成了氧化锌,

具有优异的抗菌活性。

2.1. 等离子共振改性

表面等离子体(SP)是由光子和材料界面相互作用产生的,可诱导产生电荷[15]。适量的金属引入在氧化锌半导体光催化剂中可产生表面等离子共振(SPR),金属纳米粒子中局部电场的产生和表面等离子激元的光学振动,可以使氧化锌在可见光区域吸收[16]。Tan [17]等人成功制备了具有特殊的星状和空心双金属-半导体纳米星管结构的金属晶体(CuAu-ZnO),由于 Cu 和 Au 的杂化表面等离子体激活剂的存在可使 ZnO 实现宽频带的太阳吸收,进而在可见光条件下表现出了优异的光催化活性。

等离子共振效应的引入,会使半导体内部产生内建电场、增强设计中空缺陷状态的光学跃迁[18]、促进电子空穴分离、使半导体对可见光产生响应,对光催化性能的提高有很大的贡献,金属和半导体之间会形成肖特基势垒可抑制光生载流子的复合。金属引发的强电场可诱导非极性气体极化,进而可对气体的降解表现出优异的光催化活性[19]。Halp [20]等人制备了 Ag 负载的 ZnO NPs,在可见光下比 ZnO 的电流密度远高于约 5 倍,Ag NPs 具有局部等离子共振(LSPR),使 Ag 充当俘获电荷中心来提高光催化效率。Saoud [16]等人成功合成了 Ag 负载的 ZnO 纳米颗粒。研究表明 Ag 纳米颗粒的表面等离子共振,使光催化剂在可见光谱范围内吸收。Yin [21]等人成功合成了金修饰的 V_2O_5/ZnO 三元等离子体激元光催化剂。由于 V_2O_5 的均匀涂层以及与 Au 和 ZnO 核的合适的接触界面,扩大了光吸收区域,有利于电荷的有效分离。

2.2. 缺陷改性

缺陷对光催化反应中的光吸收、电荷分离和界面的反应影响深远。缺陷往往通过引入一个新的能级,降低禁带宽度进而使氧化锌对可见光具有响应,因此构建缺陷是很重要的。缺陷分为很多种类,其中点缺陷非常重要。通常氧化锌中晶格紊乱会引起点缺陷,其包括氧间隙、氧空位、氧反位、锌间隙、锌空位、锌反位。富锌环境或还原气氛中退火通常会导致氧空位和锌间隙,而富氧环境会导致锌空位和氧间隙[22]。缺陷浓度决定了缺陷密度、载流子浓度和界面,这极大地影响光催化反应机理进而影响光催化效率[23] [24]。

氧空位作为浅施主可引半导体的 n 型电导率,而金属空位作为浅受主引起半导体的 p 型电导率[25]。Pan [26]等人制备了含有大量的锌缺陷的 ZnO,研究表明由于锌空位的存在导致氧化锌的电导率为 p 型。Wang [27]等人在 Pan 等人的基础上制备了氧化锌的 p-n 同质结,当 100 mg 的甘油酸锌和 5 mg 的二水醋酸锌制备的样品具有最佳的光催化活性,在甲基橙中的降解速率为 $10.7 \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,比 p-ZnO 和 n-ZnO 分别高 3.1 倍和 5.35 倍,在光电化学水分解中也表现出优异的性能。

在半导体中构建缺陷,会在半导体价带(VB)和导带(CB)之间产生中间电子和空穴陷阱,可降低了激子对产生所需的能量,进而增加材料对可见光的利用[28]。Singh [29]等人通过水热法合成 CuO 修饰的 ZnO 纳米片,研究表明样品中缺陷的存在,在带隙中引入了新的能级使带隙变窄,进而使氧化锌具有较高的可见光响应。制备的样品对罗丹明,甲基蓝和甲基橙染料分子的光催化性质分别比纯 ZnO 纳米片高 1.9、1.9 和 2.7 倍。

ZnO 纳米晶体的光催化性能主要归因于合成后的 ZnO 纳米晶体中氧缺陷的类型和浓度。氧空位可作为电子受体,捕获光生电子,产生更多的超氧阴离子($\cdot\text{O}_2^-$) [30] [31]。Wang [32]等人成功合成具有大量氧空位(V_O)的 ZnO 样品,制备的 ZnO NR 样品在可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)下的光催化性能增强比在紫外光($\lambda \sim 254 \text{ nm}$)下更显著。制备氧化锌中氧缺陷的方法包括化学沉积法[33]、等离子体处理[34]、水热法处理[35]、特定前驱体(如 ZnO_2)的热分解[36]等。氧空位在价带上方产生离域态,抬高了价带位置,光生空穴很容易

被氧间隙(O_i)捕获, 所以氧间隙充可当光生空穴的浅陷阱, 产生羟基自由基($\cdot OH$)。生成的自由基与有机物反应, 将其分解成二氧化碳、水和其他矿物质。目前在氧化锌光催化剂缺陷的研究中, 主要以氧缺陷中的氧空位为主。Razavi-Khosroshahi [10]等人使用高压扭转(HPT)法在 6 GPa 下制备了岩盐相 ZnO, UV-Vis 漫反射光谱表明 HPT 在 3 GPa 和 6 GPa 下处理的样品, 它的吸收边缘分别约 460 和 650 nm 可见光区域, 估计的带隙分别为 2.8 和 1.8 eV。Zhao [37]等人通过在缺氧环境下制备了富含氧空位的 ZnO, 其具有高量子产率以及对可见光具有响应。

3. 不同物质或方法对氧化锌改性的协同作用

光敏效应和等离子共振具有协同效应。Pirhashem [38]等人将 $Zn(NO_3)_2$ 、 $C_6H_5Na_3O_7$ 、CSS、NaOH、 $AgNO_3$ 混合密封, 在 100℃下水热反应 10 h 合成了由 Ag 沉积在 ZnO 上包裹的碳球(Ag/ZnO@C)组成的花状三元异质结构。紫外可见漫反射分析表明由 CSS 引起的光敏效应和 Ag 的 SPR 效应, 使样品在可见光区出现吸收波长。ZnO 和 Ag 纳米粒子之间形成的肖特基势垒可抑制光催化反应中电子和空穴的复合。PL 光谱和荧光光谱表明在 Ag/ZnO@C 三元异质结中, 电子分别向 CSS 和 Ag 纳米粒子的电子转移, 进一步提高了光生电子-空穴对的分离率。

等离子共振效应和异质结之间有协同效应。Bai [39]等人通过超声波辐照制备了可见光驱动的 ZnO/Ag/Ag₂WO₄ 复合光催化剂。研究表明, ZnO 的 CB 和 VB 的计算值分别为-0.34 和 +2.86 eV, 而 Ag₂WO₄ 的计算值分别为-0.07 和 3.03 eV, 所以它们都不能被可见光照射激发。但由于 Ag 的表面等离子共振效应, 在可见光照射下, 激发的电子会转移到 Ag₂WO₄ 和 ZnO 对应物的 CB 中。SPR 和异质结的协同作用有效地抑制了光生电荷载流子的重组。制备的样品对 RhB 的降解活性分别是 Ag/Ag₂WO₄ 和 ZnO 样品高 95 倍和 19 倍。对 MB 的降解活性分别是 ZnO 和 Ag/Ag₂WO₄ 样品的 14.8 倍和 11.3 倍用率。

氧缺陷与其他物质复合对氧化锌的改性具有协同效应。Wang [40]等人制备了含有氧缺陷的 ZnO (ZnO_{1-x})和石墨烯复合光催化剂。由于石墨烯层的存在, 以及 ZnO 中的氧缺陷, 会在 ZnO 表面引入无序层, 进而可以防止 ZnO 分子结构被破坏。这种无序现象可以为光生载流子提供俘获位点, 阻止其快速重组。在可见光和紫外光下 ZnO_{1-x} 的光电流强度分别提高了 2 倍和 3.5 倍。Liang [41]等人合成了具有高比表面积和富氧空位的 ZnO 纳米片。比表面积的增加促进了表面氧空位的增加, 缺陷可以作为光催化反应的活性中心, 进而提高 ZnO 纳米片在可见光照射下的光电流和光催化活性。Alam [42]等人通过水热法制备了多孔微球 M-ZnO/CeO₂ (M = Ag, Au)等离子体光催化剂。由于异质结构和氧空位缺陷的形成, 降解性能和反应速率显著提高。当 Ce/Zn 摩尔比为 3:30 时, ZnO/CeO₂ 的性能最好, 反应速率达到 $0.00248\text{ g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, 是纯 ZnO 和 CeO₂ 的 4.6 倍和 9.5 倍。

两种物质同时掺杂对氧化锌具有协同效应。Alam [43]等人采用超声辅助溶胶-凝胶法合成了可见光驱动的 Nd 和 V 共掺杂的 ZnO, 在可见光照射下, 对污染物而的降解具有较好的光催化活性。Kumar [44]等人合成了具有高可见光活性的 Y-V 共掺 ZnO。Y 的掺杂不仅大大提高了 V-ZnO 在可见光区域的光谱响应, 而且保持了电子空穴对的分离。在可见光照射下对染料的降解有优异的光催化活性。

掺杂和异质结之间具有协同效应。ZnO 中的 N 掺杂会影响其光吸收性能, 通过在 ZnO 价带(VB)上方引入额外的能级, N 掺杂会导致 ZnO 吸收边缘发生红移, 并降 ZnO 的禁带宽度[45]。Kumar [46]等人成功的制备了氮掺杂的 ZnO 纳米片与 BiVO₄ 复合光催化剂(N-ZnO/BiVO₄), 在 90 分钟内对 MB 的降解效率为 90%, 是纯 ZnO 效率的 1.76 倍。由于在氧化锌中的氮掺杂、N-ZnO 在复合体中引入了中间的锌间隙以及 N-ZnO 和 BiVO₄ 之间形成异质结的协同作用, 降低了电荷载流子的复合速率, 从而增强了纳米复合材料的敏性可以提高对可见光的吸收。Kumar [47]等人使用超声分散法制备了 N 掺杂的 ZnO/g-C₃N₄ 混合核-壳纳米板。HRTEM 研究证实, 由于在 N 掺杂的 ZnO/g-C₃N₄ 界面上光生载流子转移的寿命延长,

大大增强的可见光光催化作用。Z 型异质结构, 延长 N 掺杂的 ZnO/g-C₃N₄ 界面上电荷载流子转移的寿命, 而且具有很高的光稳定性。Jow [48] 等人利用水热法制备了具有 MoS₂、RGO 掺杂的 ZnO 样品。MoS₂ 的窄带隙的掺杂增强了 ZnO 对可见光的吸收, 抑制了光生载流子的复合, 促进了电荷在 ZnO-MoS₂-RGO 异质结上的转移, 并增强了 RGO 纳米片的染料吸附能力。MoS₂ 和还原氧化石墨烯(RGO)掺杂的协同作用促进了 ZnO-MoS₂-RGO 界面上进行快速电荷转移。

两种不同物质对氧化锌的复合改性具有协同作用。Raghavan [49] 通过共沉淀法合成了氧化石墨烯(GO)负载的 ZnO-g-C₃N₄。结果表明 g-C₃N₄ 增加了复合材料对可见光的吸收。GO 载体使复合材料具有优异的光催化活性和稳定性, 增加对甲基蓝吸附表面积, 增强了可见光吸收。Akhundi [50] 通过两步溶剂热法制备还原态石墨烯-氧化物/二氧化钛/氧化锌(rGO/TiO₂/ZnO)三元光催化体系。TiO₂ 导带上的光生电子经 ZnO 转移到了还原氧化石墨烯上, 而空穴集中到了 TiO₂ 上, 极大的提高了光生载流子的利用率。在 120 min 内, rGO/TiO₂/ZnO、rGO/TiO₂ 和 TiO₂ 的降解率分别为 92%、68% 和 47%。Pirhashemi [51] 等人成功合成了可见光驱动新型光催化剂的三元 g-C₃N₄/ZnO/AgCl 纳米复合材料。样品中的光生电子从 g-C₃N₄ 的 CB 分别转移到 ZnO 和 AgCl 的 CB 从而有效地分离了光生载流子。制备的样品比 g-C₃N₄、g-C₃N₄/ZnO 和 g-C₃N₄/AgCl 样品高约 9.5、7.5 和 6 倍。在 270 min 的光照射下, 在 g-C₃N₄、g-C₃N₄/ZnO、g-C₃N₄/AgCl 和 g-C₃N₄/ZnO/AgCl 上, 将近 39%、46%、58% 和 99% 的 RhB 分子被降解。Golzad-Nonakaran [52] 等人合成了 ZnO/AgBr/Ag₂CO₃ 纳米复合材料。紫外可见漫反射光谱表明, 制备的样品在整个可见光区域都具有光响应吸收波长。

4. 结语

综上所述, 本文主要介绍了通过构建缺陷、等离子共振效应以及多种方法或物质共同改性氧化锌, 使氧化锌对可见光具有光响应, 进而提高对太阳能谱的利用率。氧化锌具有廉价、优良稳定的物化性质, 所以制备高效稳定的氧化锌光催化剂并大量应用于工业是必不可少的。总的来说, 对氧化锌的改性目前主要以提升光生载流子的分离效率为主, 对拓宽氧化锌的太阳能谱的利用率, 使其对可见光具有光响应还没有引起足够的重视。到目前为止, 单一方法对氧化锌的改性已经研究的相对成熟, 但只通过单一手段对提升氧化锌的光生载流子的分离效率或拓宽其光响应范围有限。值得注意的是, 用多种方法或物种共同改性氧化锌可通过从多种方面提升氧化锌的光催化活性及拓宽氧化锌的光响应范围, 而且具有协同作用, 这使提高氧化锌光催化效率有了很大提升空间。

参考文献

- [1] Mohamed, M.A., Zain, M.F., Jeffery, M.L., et al. (2019) Revealing the Role of Kapok Fibre as Bio-Template for *In-Situ* Construction of C-Doped g-C₃N₄@C,N Co-Doped TiO₂ Core-Shell Heterojunction Photocatalyst and Its Photocatalytic Hydrogen Production Performance. *Applied Surface Science*, **476**, 205-220. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.080>
- [2] Lin, Y., Wang, Q., Ma, M., et al. (2021) Enhanced Optical Absorption and Photocatalytic Water Splitting of g-C₃N₄/TiO₂ Heterostructure through C&B Codoping: A Hybrid DFT Study. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 9417-9432. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.114>
- [3] Shinde, S.S., Shinde, P.S., Bhosale, C.H., et al. (2011) Zinc Oxide Mediated Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Species under Solar Radiation. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B*, **104**, 425-433. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2011.04.010>
- [4] Yu, W., Zhang, J. and Peng, T. (2016) New Insight into the Enhanced Photocatalytic Activity of N-, C- and S-Doped ZnO Photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **181**, 220-227. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.031>
- [5] Vahdat, V.H., Masoudpanah, S.M., Adeli, M., et al. (2019) Mesoporous Honeycomb-Like ZnO as Ultraviolet Photocatalyst Synthesized via Solution Combustion Method. *Materials Research Bulletin*, **117**, 72-77. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.04.024>

- [6] Murali, A., Sarswat, P.K. and Free, M.L. (2020) Minimizing Electron-Hole Pair Recombination through Band-Gap Engineering in Novel ZnO-CeO₂-rGO Ternary Nanocomposite for Photoelectrochemical and Photocatalytic Applications. *Environmental Science and Pollution Research (International)*, **27**, 25042-25056. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08990-z>
- [7] Dutta, M., Ghosh, T. and Basak, D. (2009) N Doping and Al-N Co-Doping in Sol-Gel ZnO Films: Studies of Their Structural, Electrical, Optical, and Photoconductive Properties. *Journal of Electronic Materials*, **38**, 2335-2342. <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0908-y>
- [8] Kim, D. and Yong, K. (2021) Boron Doping Induced Charge Transfer Switching of a C₃N₄/ZnO Photocatalyst from Z-Scheme to Type II to Enhance Photocatalytic Hydrogen Production. *Applied Catalysis B: Environmental*, **282**, Article ID: 119538. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119538>
- [9] Noman, M.T., Petru, M., Militky, J., et al. (2019) One-Pot Sonochemical Synthesis of ZnO Nanoparticles for Photocatalytic Applications, Modelling and Optimization. *Materials (Basel)*, **13**, 14. <https://doi.org/10.3390/ma13010014>
- [10] Razavi-Khosroshahi, H., Edalati, K., Wu, J., et al. (2017) High-Pressure Zinc Oxide Phase as Visible-Light-Active Photocatalyst with Narrow Band Gap. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 20298-20303. <https://doi.org/10.1039/C7TA05262F>
- [11] Siripireddy, B. and Mandal, B.K. (2017) Facile Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles by *Eucalyptus globulus* and Their Photocatalytic and Antioxidant Activity. *Advanced Powder Technology*, **28**, 785-797. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.11.026>
- [12] Sorbiun, M., Shayegan, M.E., Ramazani, A., et al. (2018) Green Synthesis of Zinc Oxide and Copper Oxide Nanoparticles Using Aqueous Extract of Oak Fruit Hull (Jaft) and Comparing Their Photocatalytic Degradation of Basic Violet 3. *International Journal of Environmental Research*, **12**, 29-37. <https://doi.org/10.1007/s41742-018-0064-4>
- [13] Rambabu, K., Bharath, G., Banat, F., et al. (2021) Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Phoenix dactylifera* Waste as Bioreductant for Effective Dye Degradation and Antibacterial Performance in Wastewater Treatment. *Journal of Hazardous Materials*, **402**, Article ID: 123560. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123560>
- [14] Elumalai, K. and Velmurugan, S. (2015) Green Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activities of Zinc Oxide Nanoparticles from the Leaf Extract of *Azadirachta indica* (L.). *Applied Surface Science*, **345**, 329-336. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.176>
- [15] Qin, G., Sun, X., Xiao, Y., et al. (2019) Rational Fabrication of Plasmonic Responsive N-Ag-TiO₂-ZnO Nanocages for Photocatalysis under Visible Light. *Journal of Alloys and Compounds*, **772**, 885-899. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.190>
- [16] Saoud, K., Alsoubaihi, R., Bensalah, N., et al. (2015) Synthesis of Supported Silver Nano-Spheres on Zinc Oxide Nanorods for Visible Light Photocatalytic Applications. *Materials Research Bulletin*, **63**, 134-140. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.12.001>
- [17] Tan, C.F., Su, S.U., Zin, A.K., Chen, Z., et al. (2018) Inverse Stellation of CuAu-ZnO Multimetallic-Semiconductor Nanostartube for Plasmon-Enhanced Photocatalysis. *ACS Nano*, **12**, 4512-4520. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00770>
- [18] Ma, X., Dai, Y., Yu, L., et al. (2014) Electron-Hole Pair Generation of the Visible-Light Plasmonic Photocatalyst Ag@AgCl: Enhanced Optical Transitions Involving Midgap Defect States of AgCl. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 12133-12140. <https://doi.org/10.1021/jp5023604>
- [19] Murali, A., Sarswat, P.K., Perez, J.P.L., et al. (2020) Synergetic Effect of Surface Plasmon Resonance and Schottky Junction in Ag-AgX-ZnO-rGO (X = Cl & Br) Nanocomposite for Enhanced Visible-Light Driven Photocatalysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **595**, Article ID: 124684. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124684>
- [20] Halp, P., Vinh, T.H.T., Thuy, N.T.B., et al. (2021) Visible-Light-Driven Photocatalysis of Anisotropic Silver Nanoparticles Decorated on ZnO Nanorods: Synthesis and Characterizations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**, Article ID: 105103. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105103>
- [21] Yin, H., Yu, K., Song, C., et al. (2014) Synthesis of Au-Decorated V₂O₅@ZnO Heteronanostructures and Enhanced Plasmonic Photocatalytic Activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 14851-14860. <https://doi.org/10.1021/am501549n>
- [22] Liu, D., Lv, Y., Zhang, M., et al. (2014) Defect-Related Photoluminescence and Photocatalytic Properties of Porous ZnO Nanosheets. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 14851-14860. <https://doi.org/10.1039/C4TA02678K>
- [23] Liu, X., Wu, X., Cao, H., et al. (2004) Growth Mechanism and Properties of ZnO Nanorods Synthesized by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Journal of Applied Physics*, **95**, 3141-3147. <https://doi.org/10.1063/1.1646440>
- [24] Nana, L.G., Santosh, B.B., Abhijit, N.K., et al. (2017) Fabrication of M@CuxO/ZnO (M = Ag, Au) Heterostructured

- Nanocomposite with Enhanced Photocatalytic Performance under Sunlight. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **56**, 14489-14501. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03168>
- [25] Morgan, B.J. and Watson, G.W. (2009) Polaronic Trapping of Electrons and Holes by Native Defects in Anatase TiO₂. *Physical Review B*, **80**, Article ID: 233102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.233102>
- [26] Pan, L., Wang, S., Mi, W., *et al.* (2014) Undoped ZnO Abundant with Metal Vacancies. *Nano Energy*, **9**, 71-79. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.06.029>
- [27] Wang, S., Huang, C.Y., Pan, L., *et al.* (2019) Controllable Fabrication of Homogeneous ZnO p-n Junction with Enhanced Charge Separation for Efficient Photocatalysis. *Catalysis Today*, **335**, 151-159. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.059>
- [28] Bora, T., Sathe, P., Laxman, K., *et al.* (2017) Defect Engineered Visible Light Active ZnO Nanorods for Photocatalytic Treatment of Water. *Catalysis Today*, **284**, 11-18. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.014>
- [29] Singh, J. and Soni, R.K. (2020) Controlled Synthesis of CuO Decorated Defect Enriched ZnO Nanoflakes for Improved Sunlight-Induced Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Applied Surface Science*, **521**, Article ID: 146420. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146420>
- [30] Liu, H., Zeng, F., Lin, Y., *et al.* (2013) Correlation of Oxygen Vacancy Variations to Band Gap Changes in Epitaxial ZnO Thin Films. *Applied Physics Letters*, **102**, Article ID: 181908. <https://doi.org/10.1063/1.4804613>
- [31] Asok, A., Gandhi, M.N. and Kulkarni, A.R. (2012) Enhanced Visible Photoluminescence in ZnO Quantum Dots by Promotion of Oxygen Vacancy Formation. *Nanoscale*, **4**, 4943-4946. <https://doi.org/10.1039/c2nr31044a>
- [32] Wang, J., Chen, R., Xia, Y., *et al.* (2017) Cost-Effective Large-Scale Synthesis of Oxygen-Defective ZnO Photocatalyst with Superior Activities under UV and Visible Light. *Ceramics International*, **43**, 1870-1879. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.146>
- [33] Wang, S.L., Jia, X., Jiang, P., *et al.* (2010) Large-Scale Preparation of Chestnut-Like ZnO and Zn-ZnO Hollow Nanostructures by Chemical Vapor Deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, **502**, 118-122. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.042>
- [34] Liu, F., Leung, Y.H., Djurišić, A.B., *et al.* (2014) Effect of Plasma Treatment on Native Defects and Photocatalytic Activities of Zinc Oxide Tetrapods. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 22760-22767. <https://doi.org/10.1021/jp506468r>
- [35] Fan, H.Y., Yi, G.Y., Zhang, Z.T., *et al.* (2021) Binary TiO₂/RGO Photocatalyst for Enhanced Degradation of Phenol and Its Application in Underground Coal Gasification Wastewater Treatment. *Optical Materials*, **120**, Article ID: 111482. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111482>
- [36] Wang, J., Wang, Z., Huang, B., *et al.* (2012) Oxygen Vacancy Induced Band-Gap Narrowing and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, 4024-4030. <https://doi.org/10.1021/am300835p>
- [37] Zhao, X., Su, S., Wu, G., *et al.* (2017) Facile Synthesis of the Flower-Like Ternary Heterostructure of Ag/ZnO Encapsulating Carbon Spheres with Enhanced Photocatalytic Performance. *Applied Surface Science*, **406**, 254-264. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.155>
- [38] Pirhashemi, M. and Habibi-Yangjeh, A. (2017) Ultrasonic-Assisted Preparation of Plasmonic ZnO/Ag/Ag₂WO₄ Nanocomposites with High Visible-Light Photocatalytic Performance for Degradation of Organic Pollutants. *Journal of Colloid and Interface Science*, **491**, 216-229. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.12.044>
- [39] Bai, X., Wang, L., Zong, R., *et al.* (2013) Performance Enhancement of ZnO Photocatalyst via Synergic Effect of Surface Oxygen Defect and Graphene Hybridization. *Langmuir*, **29**, 3097-30105. <https://doi.org/10.1021/la4001768>
- [40] Wang, J., Xia, Y., Dong, Y., *et al.* (2016) Defect-Rich ZnO Nanosheets of High Surface Area as an Efficient Visible-Light Photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **192**, 8-16. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.040>
- [41] Liang, X., Wang, P., Gao, Y., *et al.* (2020) Design and Synthesis of Porous M-ZnO/CeO₂ Microspheres as Efficient Plasmonic Photocatalysts for Nonpolar Gaseous Molecules Oxidation: Insight into the Role of Oxygen Vacancy Defects and M = Ag, Au Nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, **260**, Article ID: 118151. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118151>
- [42] Alam, U., Shah, T.A., Khan, A., *et al.* (2019) One-Pot Ultrasonic Assisted Sol-Gel Synthesis of Spindle-Like Nd and V Codoped ZnO for Efficient Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Separation and Purification Technology*, **212**, 427-437. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.048>
- [43] Alam, U., Khan, A., Raza, W., *et al.* (2017) Highly Efficient Y and V Co-Doped ZnO Photocatalyst with Enhanced Dye Sensitized Visible Light Photocatalytic Activity. *Catalysis Today*, **284**, 169-178. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.037>
- [44] Kumar, S., Reddy, N.L., Kumar, A., *et al.* (2018) Two Dimensional N-Doped ZnO-Graphitic Carbon Nitride Nanosheets

- Heterojunctions with Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, 3988-4002. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.113>
- [45] Singh, S., Sharma, R. and Mehta, B.R. (2017) Enhanced Surface Area, High Zn Interstitial Defects and Band Gap Reduction in N-Doped ZnO Nanosheets Coupled with BiVO₄ Leads to Improved Photocatalytic Performance. *Applied Surface Science*, **411**, 321-330. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.189>
- [46] Kumar, S., Baruah, A., Tonda, S., *et al.* (2014) Cost-Effective and Eco-Friendly Synthesis of Novel and Stable N-Doped ZnO/g-C₃N₄ Core-Shell Nanoplates with Excellent Visible-Light Responsive Photocatalysis. *Nanoscale*, **6**, 4830-4842. <https://doi.org/10.1039/c3nr05271k>
- [47] Kumar, S., Sharma, V., Bhattacharyya, K., *et al.* (2016) Synergetic Effect of MoS₂-RGO Doping to Enhance the Photocatalytic Performance of ZnO Nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, **40**, 5185-5197. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03595C>
- [48] Jow, K. and Clament Sagaya Selvam, N. (2015) Enhanced Visible Light-Driven Photocatalytic Performance of ZnO-g-C₃N₄ Coupled with Graphene Oxide as a Novel Ternary Nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, **299**, 462-470. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.042>
- [49] Raghavan, N., Thangavel, S. and Venugopal, G. (2015) Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Reduced Graphene-Oxide/Titanium Dioxide/Zinc Oxide Ternary Nanocomposites. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **30**, 321-329. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.09.019>
- [50] Akhundi, A. and Habibi-Yangjeh, A. (2015) Ternary g-C₃N₄/ZnO/AgCl Nanocomposites: Synergistic Collaboration on Visible-Light-Driven Activity in Photodegradation of an Organic Pollutant. *Applied Surface Science*, **358**, 261-269. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.149>
- [51] Pirhashemi, M. and Habibi-Yangjeh, A. (2016) Photosensitization of ZnO by AgBr and Ag₂CO₃: Nanocomposites with Tandem n-n Heterojunctions and Highly Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, **474**, 103-113. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.04.022>
- [52] Golzad-Nonakaran, B. and Habibi-Yangjeh, A. (2016) Photosensitization of ZnO with Ag₃VO₄ and AgI Nanoparticles: Novel Ternary Visible-Light-Driven Photocatalysts with Highly Enhanced Activity. *Advanced Powder Technology*, **27**, 1427-1437. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.05.001>