

# 负载型 ZnO/CuS 光催化剂的制备及光催化性能研究

方华扬<sup>1</sup>, 李泉<sup>2</sup>, 官继伦<sup>1</sup>, 李雯静<sup>1</sup>, 唐宁岳<sup>1</sup>, 程芳超<sup>1\*</sup>

(1. 广西大学资源环境与材料学院, 广西南宁 530004;

2. 广西壮族自治区分析测试研究中心, 广西南宁 530022)

**摘要:**采用连续离子层吸附反应法制备 ZnO/CuS 异质结光催化剂, 通过与木质纤维素网络 (CN) 偶联成功制得负载型 ZnO/CuS@CN 催化剂。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线光电子能谱仪 (XPS)、扫描电子显微镜 (SEM)、红外光谱 (FT-IR) 和电化学阻抗谱 (EIS) 对催化剂的元素组成、微观形貌和电学性能进行表征。通过罗丹明 B (RhB) 评估催化剂降解有机污染物的性能。结果表明, 在模拟太阳光照射 60 min 后, ZnO/CuS@CN 对 50 mg/L RhB 的降解率达到 84.1%。自由基捕获实验表明,  $\cdot\text{O}_2^-$  是主要活性物质。ZnO/CuS@CN 对多种有机污染物均有良好的降解效果。

**关键词:** 氧化锌; 硫化铜; 异质结; 负载型催化剂; 光催化

**中图分类号:** TB3/TQ09

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2024)06-0140-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.06.028

## Preparation of supported ZnO/CuS photocatalyst and study on its photocatalytic performance

FANG Hua-yang<sup>1</sup>, LI Quan<sup>2</sup>, GUAN Ji-lun<sup>1</sup>, LI Wen-jing<sup>1</sup>, TANG Ning-yue<sup>1</sup>, CHENG Fang-chao<sup>1\*</sup>

(1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Guangxi Zhuang Autonomous Region Analysis and Testing Research Centre, Nanning 530022, China)

**Abstract:** ZnO/CuS heterojunction photocatalysts are prepared via the successive ionic layer adsorption reaction method, and the supported ZnO/CuS@CN catalysts are successfully prepared through coupling ZnO/CuS with cellulose network (CN). The elemental composition, micro-morphology and electrical properties of the catalysts are characterized by means of X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FT-IR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The performance of the catalysts for the degradation of organic pollutants is evaluated by taking rhodamine B as the target. Results show that the degradation rate of 50 mg·L<sup>-1</sup> rhodamine B by ZnO/CuS@CN reaches 84.1% after having been irradiated by simulated solar for 60 minutes. Free radical trapping experiments show that  $\cdot\text{O}_2^-$  is the main active matter. ZnO/CuS@CN shows good degradation effects on a variety of organic pollutants.

**Key words:** ZnO; CuS; heterojunction; supported catalyst; photocatalysis

工业水体污染对生态环境和人体健康产生了严重威胁, 其中难降解的有机污染物造成的危害最为广泛<sup>[1]</sup>。有机废水的常规处理方法有吸附法<sup>[2]</sup>、膜分离法<sup>[3]</sup>、混凝沉淀法<sup>[4]</sup>、生物法<sup>[5]</sup>、化学氧化法<sup>[6]</sup>等。光催化技术作为一种新型水处理技术, 可将有机污染物直接矿化为无害的无机物和小分子有机物, 具有高效、低成本、可持续发展等优点<sup>[7]</sup>。

ZnO 是宽带隙的 n 型半导体材料, 具有比表面积大、无毒、化学稳定性高、电化学耦合系数高等物理化学性质<sup>[8-9]</sup>, 成为功能器件<sup>[10]</sup>、生物医学<sup>[11]</sup>和催化<sup>[12]</sup>等多领域的研究热点<sup>[13]</sup>。然而 ZnO 的光降解性能受其宽带隙限制, 对太阳光的利用率较低, 通

过合理的异质结设计可以拓宽吸收光谱, 促进光生电子空穴对的传输与分离, 是提升光催化剂效率的有效策略<sup>[14]</sup>。CuS 是一类窄带隙的 p 型半导体, 在近红外光区域表现出很强的吸收带, 具有生物相容性、光稳定性、类金属导电性, 在与 ZnO 复合时可以促进光生电荷的分离<sup>[15-16]</sup>。此外, 催化剂回收问题是限制光催化技术推广应用的重要因素, 将催化剂固定在载体上已成为解决催化剂回收的一种方案<sup>[17]</sup>。纤维素作为储量丰富且廉价的绿色材料, 具有优良的亲水性和化学稳定性, 同时纤维素纤维具有丰富的官能团, 可与催化剂形成较强的结合力, 是理想的催化剂载体<sup>[18]</sup>。

收稿日期: 2023-09-13; 修回日期: 2024-04-05

基金项目: 广西自然科学基金面上项目 (2020GXNSFAA297028)

作者简介: 方华扬 (1998-), 男, 硕士生, 研究方向为生物质复合材料与水处理, huayang\_fang@163.com; 程芳超 (1985-), 男, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为生物质复合材料, 通讯联系人, fangcarol@126.com。

笔者采用热分解法得到氧化锌,并通过连续离子层吸附反应法制备 ZnO/CuS 异质结光催化剂。制得的异质结催化剂与脱木素得到的纤维素骨架复合后制备得到 ZnO/CuS@CN 负载型催化剂。通过降解 RhB 溶液,考察异质结光催化剂及其负载型光催化剂的光降解性能和机理,同时通过对多种污染物在多浓度梯度下的降解探究其在有机物降解中的通用性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、草酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 、甲基橙(MO)、亚甲基蓝(MB),天津市大茂化学试剂厂生产;亚氯酸钠(80%)、硫化钠( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、罗丹明 B(RhB)、对苯醌,上海麦克林生化科技有限公司生产;冰乙酸、无水乙醇、异丙醇,成都科隆化学品有限公司生产;氢氧化钠(NaOH)、硫酸铜( $\text{CuSO}_4$ ),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;硅烷偶联剂 KH560(98%),国药集团化学试剂有限公司生产。所有试剂均为市售分析纯,无需进一步纯化。轻木产地为南美。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 ZnO 的制备

采用沉淀热分解法制备 ZnO。称取 1.98 g 的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加入到 250 mL 去离子水中搅拌溶解,得到溶液 A;接着称取 0.53 g 的 NaOH 溶解在 250 mL 去离子水中,得到溶液 B。将溶液 A 缓慢加入到溶液 B 中,磁力搅拌 30 min 至分散均匀。氢氧化锌胶体离心分离后,将得到的胶体放入  $-40^\circ\text{C}$  的冷冻干燥机中。胶体冷冻干燥成粉末后,转移到氧化铝坩埚中,在  $350^\circ\text{C}$  下保温 2 h。待样品冷却至室温后,将产物研磨粉碎得到 ZnO 粉末。

#### 1.2.2 ZnO/CuS 异质结催化剂的制备

采用连续离子层吸附反应法制备 ZnO/CuS 异质结催化剂。配置 10 mmol/L 的  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液 100 mL、5 mmol/L 的  $\text{CuSO}_4$  溶液 100 mL。称取 0.5 g 制备的 ZnO 粉末加入到  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中,搅拌 30 min 后离心,离心后的颗粒浸入 5 mmol/L 的  $\text{CuSO}_4$  溶液中搅拌 30 min,用无水乙醇洗去表面的多余离子。此过程重复 3 次,使 ZnO 表面形成均匀的 CuS 纳米颗粒层。收集沉淀物,冷冻干燥后得到 ZnO/CuS 粉末。

#### 1.2.3 纤维素网络(CN)的制备

采用自上而下的方法制备纤维素网络。沿纵向

将轻木切割成 1 mm 厚的木片,称取 25 g 木片加入到 500 mL 2.5 mol/L NaOH 溶液中加热至沸腾 2 h,去除部分木质素和半纤维素,接着用去离子水洗至中性。将 50 g 的  $\text{NaClO}_2$  溶解在 950 mL 的去离子水中,用冰乙酸作为缓冲溶液,调节 pH 至 4.6,加入碱处理后的木片,在  $95^\circ\text{C}$  下加热 3 h 后得到漂白木片,用去离子水将木片洗涤至中性后,在  $-40^\circ\text{C}$  下冷冻干燥得到 CN。

#### 1.2.4 ZnO/CuS@CN 负载型催化剂的制备

将 0.2 g 的 ZnO/CuS 和 0.01 g 硅烷偶联剂 KH560 加入 5 mL 去离子水中,搅拌 30 min,超声 15 min 后得到均一乳液,将 CN 置于乳液中真空浸渍。然后放入  $60^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 8 h,得到 ZnO/CuS@CN(ZCC) 催化剂。由 CN 负载催化剂前后的质量差和木片截面积计算得催化剂的负载量为  $9 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。

### 1.3 催化剂的表征与测试

利用 XRD 分析晶体结构;利用 XPS 分析催化剂的元素构成与价态分布;利用 SEM 分析样品的形貌;利用 FT-IR 分析催化剂的官能团;利用 EIS 分析光生电子-空穴对的分离效率。

### 1.4 光催化降解有机物实验

以 RhB 为模拟污染物评估催化剂的光催化活性。称取 0.03 g 催化剂粉末,加入到 20 mL 质量浓度为 50 mg/L 的 RhB 溶液中,在黑暗中搅拌 30 min,吸附达到平衡后,置于光照强度为  $1000 \text{ W}/\text{m}^2$  的氙灯光源下进行光降解实验。测试时,隔一定时间取样,用紫外-可见光分光光度计测量 RhB 溶液的吸光度,用吸光度的变化反映浓度变化。此外,还测试了 ZCC 催化剂的循环性能和对多种染料溶液(RhB、MO、MB)在不同浓度下的光降解性能。

### 1.5 自由基捕获实验

为研究异质结光催化剂的光降解机制,在降解 RhB 的进程中,添加不同清除剂分析光催化生成的活性自由基。异丙醇、对苯醌和草酸铵分别作为  $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\text{h}^+$  的捕获剂加入到 RhB 溶液。在加入清除剂后,通过降解进程中的吸光度变化计算光降解效率:

$$\text{降解率} \% = [(\text{C}_0 - \text{C}_t) / \text{C}_0] \times 100\% = [(\text{A}_0 - \text{A}_t) / \text{A}_0] \times 100\% \quad (1)$$

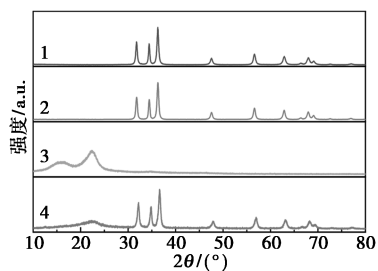
式中: $\text{C}_0$ 、 $\text{A}_0$  分别为光照射前 RhB 溶液的浓度和吸光度; $\text{C}_t$ 、 $\text{A}_t$  分别为光照时间为  $t$  时 RhB 溶液的实时浓度和吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 XRD 分析

ZnO、ZnO/CuS、CN 和 ZnO/CuS@CN 的 XRD 谱图如图 1 所示。



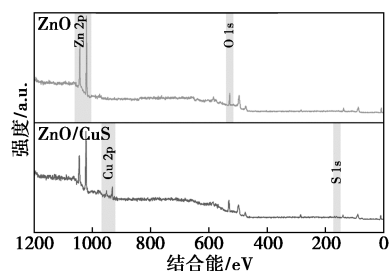
1—ZnO; 2—ZnO/CuS; 3—CN; 4—ZnO/CuS@CN

图 1 ZnO、ZnO/CuS、CN 和 ZnO/CuS@CN 的 XRD 图谱

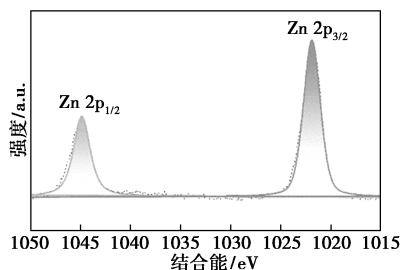
从图 1 中可以看出,纯 ZnO 样品的 XRD 谱图与纤锌矿型 ZnO 的标准卡片 (PDF No 36-1451) 对应<sup>[19]</sup>。而在 ZnO/CuS 的 XRD 图谱中没有出现 CuS 的特征峰,这是由于 2 种材料的特征衍射峰较为重合,同时 CuS 的含量相对较低,特征峰被 ZnO 掩盖。CN 的 XRD 图谱中有 2 个衍射峰,其中 16.11° 处的衍射峰为纤维素的无定形区,22.44° 对应于 I 型纤维素的 (200) 晶面<sup>[20]</sup>。ZnO/CuS@CN 的 XRD 图谱由 ZnO 和纤维素特征峰叠加而成,证明催化剂与 CN 成功复合。

#### 2.1.2 XPS 分析

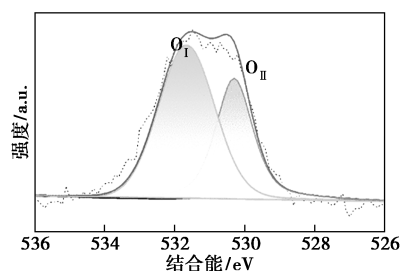
为证实 CuS 与 ZnO 的复合,对装饰 CuS 前后的 ZnO 催化剂进行 XPS 表征,如图 2 所示。



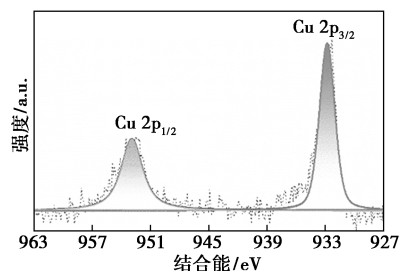
(a) ZnO 和 ZnO/CuS 的 XPS 全谱图



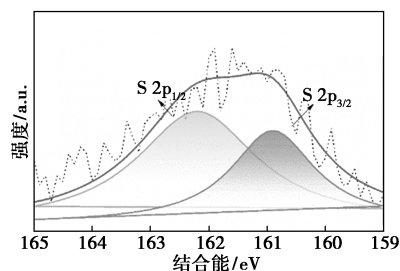
(b) Zn 的 XPS 高分辨谱



(c) O 的 XPS 高分辨谱



(d) Cu 的 XPS 高分辨谱



(e) S 的 XPS 高分辨谱

图 2 ZnO/CuS 异质结催化剂的 XPS 谱图

从图 2(a)中可以看出,ZnO/CuS 谱图中,Cu、S 的能级峰相比于 Zn、O 元素较弱,这是由于 CuS 的含量较低所致。从图 2(b)中可以看出,1 044.8 eV 和 1 021.8 eV 处的 2 个能级峰对应于 Zn 的 2p<sub>1/2</sub> 和 2p<sub>3/2</sub>;从图 2(c)中可以看出,O 1s 的谱图中低结合能处的 O<sub>I</sub> 可以归属于晶格氧,高结合能处的 O<sub>II</sub> 为 ZnO 表面的羟基氧<sup>[21]</sup>。从图 2(d)中可以看出,952.9 eV 和 932.8 eV 处的特征峰分别对应于 Cu 的 2p<sub>1/2</sub> 和 2p<sub>3/2</sub> 的能级峰;从图 2(e)中可以看出,S 2p 中的 2 个特征峰位于 162.1 eV 和 160.9 eV,分别对应于 S 的 2p<sub>1/2</sub> 和 2p<sub>3/2</sub> 能级峰<sup>[22]</sup>。从 XPS 谱图可看出,ZnO 实现了与 CuS 成功复合。

#### 2.1.3 EIS 分析

ZnO 和 ZnO/CuS 的电化学阻抗图谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出,ZnO/CuS 的弧半径小于 ZnO,表明 ZnO/CuS 具有更低的电子转移电阻和较高的电导率。这是由于 CuS 的引入降低了电子跃迁的能级势垒,促进了光致电子-空穴分离,从而为光催化反应提供更多的活性基团。

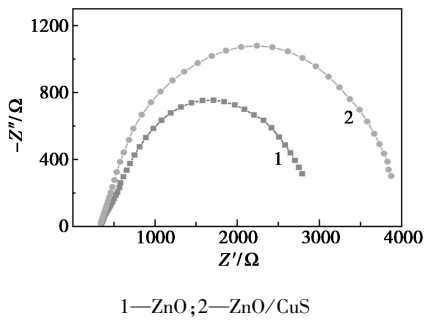


图3 ZnO、ZnO/CuS 的电化学阻抗谱

#### 2.1.4 SEM 分析

ZnO、ZnO/CuS、CN 和 ZCC 的 SEM 图如图 4 所示。由图 4(a)可知,制备的 ZnO 颗粒由比较均匀的层状纳米锥组装成簇状。从图 4(b)中可以看出,CuS 以小颗粒的形式装饰在 ZnO 的表面上。从图 4(c)~图 4(d)中可以看出,ZnO/CuS 颗粒均匀且紧密地分布在 CN 上,表明 ZCC 负载型催化剂的成功构建。

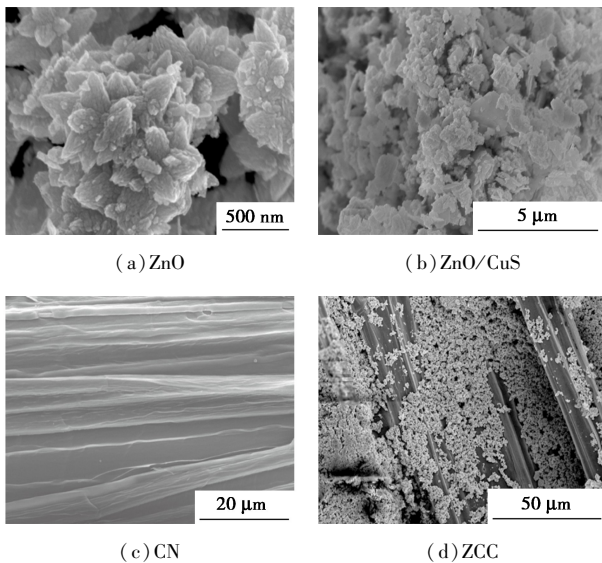


图4 ZnO、ZnO/CuS、CN 和 ZCC 的 SEM 图

#### 2.1.5 FT-IR 分析

CN 与 ZCC 的 FT-IR 光谱如图 5 所示。

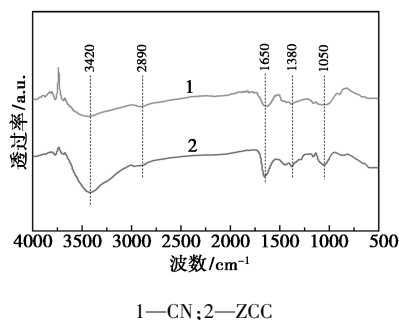


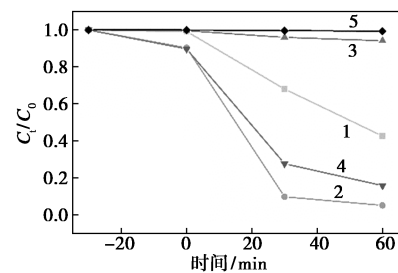
图5 CN 和 ZCC 的 FT-IR 谱图

从图 5 中可以看出,3 420  $\text{cm}^{-1}$ 附近的宽峰源于纤维素丰富的—OH 基团,而位于 2 890  $\text{cm}^{-1}$ 附近是—CH<sub>2</sub>—的伸缩振动峰,1 650  $\text{cm}^{-1}$ 和 1 380  $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为—COOH 的伸缩振动峰,位于 1 050  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C—O—C 的特征峰<sup>[23]</sup>。对比负载催化剂前后 CN 的红外光谱,其吸收峰产生微小的偏移,源于催化剂与 CN 的相互作用,表明 ZnO/CuS 与 CN 的成功复合。

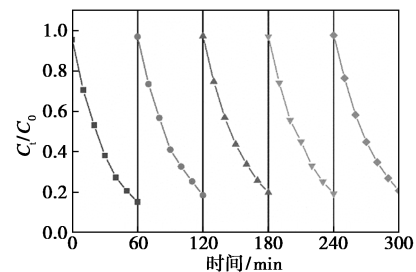
### 2.2 光降解性能与机制分析

#### 2.2.1 ZnO、ZnO/CuS、ZCC 的光催化降解性能

以 50 mol/L 的 RhB 为模拟污染物,考察催化剂的光催化降解性能。RhB 溶液的浓度与时间的关系曲线如图 6 所示。其中,−30~0 min 为暗吸附进程,0~60 min 为光降解进程。从图 6(a)中可以看出,纯 ZnO 的光降解效果较差,60 min 内对 RhB 的降解率仅为 28.7%,而 ZnO/CuS 在 60 min 时降解率达到 94.9%,表明引入 CuS 后的 ZnO/CuS 异质结具有优异的光催化性能。将 ZnO/CuS 负载在纤维素网络后,催化剂的性能略有下降,降解率为 84.1%,这是 ZnO/CuS 在偶联时出现部分团聚和光催化进程中产生的活性物质与溶液有机物的接触不够充分导致的。CN 在 1 h 的光照后,RhB 的降解率仅有 5.8%,证明光催化剂在污染物降解过程中起主要作用。



(a) 催化剂对 RhB 的降解性能



(b) ZCC 的循环降解性能

1—ZnO;2—ZnO/CuS;3—CN;4—ZnO/CuS@CN;5—空白

图6 ZnO/CuS@CN 负载型光催化剂的降解性能

为研究 ZCC 可重复利用的潜力,在降解进程结

束后,用去离子水浸泡洗去催化剂与纤维素表面吸附的残余有机物,然后干燥,用回收的 ZCC 继续降解同浓度的 RhB 溶液。ZCC 的循环性能如图 6(b) 所示。从图 6(b) 中可以看出,ZCC 循环至第 5 次降解实验时的降解率为 79.3%,证明 ZCC 的性质稳定,可收集再利用。

### 2.2.2 ZnO/CuS 的光催化机理分析

捕获不同自由基后 ZCC 降解 RhB 的效率如表 1 所示。取异丙醇,对苯醌和草酸铵各 1 mmol 分别作为  $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\text{h}^+$  的捕获剂加入到 RhB 溶液。从表 1 中可以看出,不加清除剂的空白对照组的降解率为 94.9%;加入异丙醇和草酸铵后的降解率分别为 80.45% 和 75.22%,表明  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{h}^+$  的去除对 RhB 的降解率影响较小;而在添加对苯醌后的降解率下降为 28.26%。结果表明光催化过程中生成的  $\cdot\text{O}_2^-$  是降解 RhB 的主要活性物质。

表 1 不同自由基捕获剂作用下 ZCC 对 RhB 的降解效率

受抑制自由基	自由基捕获剂	降解效率/%
$\cdot\text{OH}$	异丙醇	80.45
$\cdot\text{O}_2^-$	对苯醌	28.26
$\text{h}^+$	草酸铵	75.22
空白	—	94.90

ZnO/CuS 的光降解机理图和光生电子空穴的迁移反应路径如图 7 所示。催化剂的吸收光谱和光生载流子的分离效率影响着催化剂的光降解效率,ZnO 的带隙为 3.2 eV,光生载流子容易发生复合,且仅能被近紫外光激发,因此对于太阳光的利用率很低。当 CuS 与 ZnO 组成 II 型异质结后,CuS 产生的光生电子传输到 ZnO 的导带,由于 CuS (-0.29 eV) 与 ZnO (-0.19 eV) 的导带电位相对于  $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$  的电位 (-0.046 eV) 更负,因此电子在导带处与溶解氧结合生成  $\cdot\text{O}_2^-$ ;由于 ZnO 的价带电位 (3.01 eV) 比  $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$  的氧化还原电位 (2.38 eV)

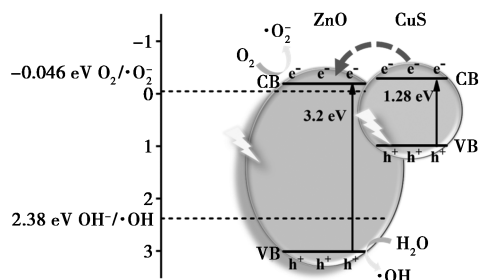
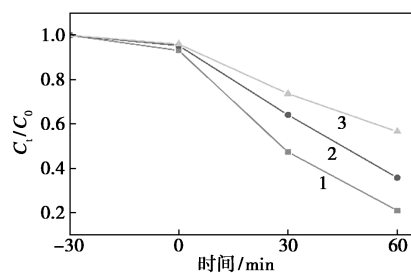


图 7 ZnO/CuS 光催化降解机理示意图

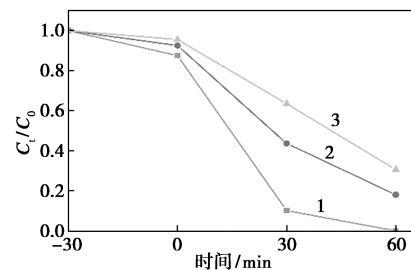
更正,价带处的光生空穴能够与  $\text{H}_2\text{O}$  反应产生  $\text{OH}\cdot$ ;而 CuS 的价带电位仅为 0.99 eV,产生的  $\text{h}^+$  直接参与到氧化反应<sup>[24-25]</sup>。CuS 引入 ZnO 后构成的异质结催化剂具有高效的载流子分离效率,因此具有更好的催化氧化活性。

### 2.2.3 ZCC 对多种染料的光降解性能

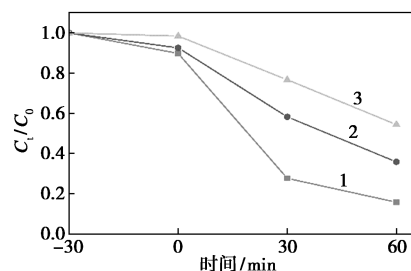
ZCC 对不同质量浓度的 MB、MO 和 RhB 溶液的降解曲线如图 8 所示。从图 8 中可以看出,ZCC 对 3 种污染物均有较好的降解效果:降解 20、40、60 mg/L 的 MB 时降解率分别为 78.9%、64.1% 和 43.3%;降解 10、20、30 mg/L 的 MO 时降解率分别为 100%、81.9%、69.4%;降解 50、100、150 mg/L 的 RhB 时降解率分别为 84.1%、64% 和 45.5%。同时,随着染料溶液质量浓度的升高,最终时间降解率下降。这是由于 ZCC 催化剂在光照下生成的光生激子有限,载流子与水中离子结合生成的氧化性基团不足以分解过量的染料分子。



1—20 mg/L MB;2—40 mg/L MB;3—60 mg/L MB  
(a) ZCC 对不同质量浓度 MB 的降解效率



1—10 mg/L MO;2—20 mg/L MO;3—30 mg/L MO  
(b) ZCC 对不同质量浓度 MO 的降解效率



1—50 mg/L RhB;2—40 mg/L RhB;3—60 mg/L RhB  
(c) ZCC 对不同质量浓度 RhB 的降解效率

图 8 ZCC 对多种染料的光降解性能

### 3 结论

通过沉淀热分解制备出片状 ZnO, 并采用连续离子层吸附反应法获得 ZnO/CuS 异质结光催化剂, 将异质结催化剂与纤维素网络复合构成 ZCC 负载型光催化体系。负载型催化剂 ZCC 具有良好的光催化降解性能和化学稳定性, 其中  $\cdot\text{O}_2^-$  是光降解过程中主要的活性物质, ZnO/CuS 在 60 min 内对 50 mol/L 的 RhB 溶液的降解率可达到 94.9%, 而 ZCC 在相同时间内对 RhB 的降解率为 84.1%。经过 5 次循环后, ZCC 对 RhB 的降解率保持在 73.5%。此外, ZCC 对多种有机染料均有良好的降解性能。ZCC 负载型光催化剂具有光降解性能好、便于回收、循环稳定较好的优势, 在水污染治理上有着一定的发展潜力。

### 参考文献

- [1] Vermeulen R, Schymanski E L, Barabasi A L, *et al.* The exposome and health: Where chemistry meets biology [J]. *Science*, 2020, 367 (6476): 392–396.
- [2] 余森霖, 杜胜男, 张学佳, 等. 挥发性有机物吸附材料研究进展 [J]. *现代化工*, 2022, 42(11): 54–58, 64.
- [3] 唐聪聪. 阳离子存在条件下超滤膜截留有机污染物的效能及机制 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2018.
- [4] 刘杰. 混凝去除发酵制药废水生化出水污染物的效能与机制研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- [5] Despotović D, Aharon E, Trofimuk O, *et al.* Utilization of diverse organophosphorus pollutants by marine bacteria [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2022, 119(32): e2203604119.
- [6] Ritesh P, Srivastava V C. Understanding of ultrasound enhanced electrochemical oxidation of persistent organic pollutants [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101378.
- [7] Yu H, Shi R, Zhao Y, *et al.* Smart utilization of carbon dots in semiconductor photocatalysis [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(43): 9454–9477.
- [8] Moezzi A, McDonagh A M, Cortie M B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 185: 1–22.
- [9] Sadhasivam S, Shanmugam M, Umamaheswaran P D, *et al.* Zinc oxide nanoparticles: Green synthesis and biomedical applications [J]. *Journal of Cluster Science*, 2021, 32(6): 1441–1455.
- [10] Hao N, Liu P, Bachman H, *et al.* Acoustofluidics-assisted engineering of multifunctional three-dimensional zinc oxide nanoarrays [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(5): 6150–6163.
- [11] Jin S E, Jin H E. Synthesis, characterization, and three-dimensional structure generation of zinc oxide-based nanomedicine for biomedical applications [J]. *Pharmaceutics*, 2019, 11(11): 575.
- [12] Sun Y, Chen L, Bao Y, *et al.* The applications of morphology controlled ZnO in catalysis [J]. *Catalysts*, 2016, 6(12): 188.
- [13] Theerthagiri J, Salla S, Senthil R A, *et al.* A review on ZnO nanostructured materials: Energy, environmental and biological applications [J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(39): 392001.
- [14] Low J, Yu J, Jaroniec M, *et al.* Heterojunction photocatalysts [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(20): 1601694.
- [15] Tanveer M, Cao C, Ali Z, *et al.* Template free synthesis of CuS nanosheet-based hierarchical microspheres: An efficient natural light driven photocatalyst [J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(24): 5290–5300.
- [16] Karikalan N, Karthik R, Chen S M, *et al.* Sonochemical synthesis of sulfur doped reduced graphene oxide supported CuS nanoparticles for the non-enzymatic glucose sensor applications [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 2494.
- [17] Ullah S, Ferreira-Neto E P, Khan A A, *et al.* Supported nanostructured photocatalysts: The role of support-photocatalyst interactions [J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2023, 22(1): 219–240.
- [18] Wu H, Inaba T, Wang Z M, *et al.* Photocatalytic TiO<sub>2</sub>@CS-embedded cellulose nanofiber mixed matrix membrane [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, 276: 119111.
- [19] Fakhari S, Jamzad M, Fard H K. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A comparison [J]. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2019, 12(1): 19–24.
- [20] Zhao H, Kwak J H, Zhang Z C, *et al.* Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 68(2): 235–241.
- [21] Ahmad Wadaan M. Zinc oxide doped on reduced graphene oxide nanosheets activated by solar radiation for degradation of organic pollutants and bacterial inactivation [J]. *Chemosphere*, 2023, 336: 139105–139105.
- [22] Farhan A, Zahid M, Tahir N, *et al.* Investigation of boron-doped graphene oxide anchored with copper sulphide flowers as visible light active photocatalyst for methylene blue degradation [J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1): 9497.
- [23] Chang T H, Lu Y C, Yang M J, *et al.* Multibranch flower-like ZnO particles from eco-friendly hydrothermal synthesis as green antimicrobials in agriculture [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 262: 121342.
- [24] Maji T K, Sarkar P K, Kar P, *et al.* A combined experimental and computational study on a nanohybrid material for potential application in NIR photocatalysis [J]. *Applied Catalysis a-General*, 2019, 583: 117124.
- [25] Mohammed R, Ali M E M, Gomaa E, *et al.* Copper sulfide and zinc oxide hybrid nanocomposite for wastewater decontamination of pharmaceuticals and pesticides [J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 18153. ■