

引用格式:王美燕,赵素素,刘洋洋,等.生物模板法制备二维多孔氧化锌纳米片及其光催化性能[J].山东科技大学学报(自然科学版),2019,38(4):50-57.

WANG Meiyang,ZHAO Susu,LIU Yangyang,et al. Preparation of two-dimensional porous zinc oxide nanosheets by biotemplate method and its photocatalytic properties[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2019,38(4):50-57.

# 生物模板法制备二维多孔氧化锌纳米片及其光催化性能

王美燕,赵素素,刘洋洋,武博文,杨 静

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

**摘要:**以月季花瓣为生物模板,采用化学液相浸渍法制备二维(2D)多孔氧化锌(ZnO)纳米片。通过 TG、FTIR、XRD、SEM、EDS、UV-Vis/DRS 以及  $N_2$  吸附等方法对 2D 多孔 ZnO 纳米片进行了表征分析。研究表明:以花瓣为模板制备的样品表面存在大量介孔(孔径集中在 6 nm 左右),并完好地复制了花瓣表面特有的形貌,其比表面积( $58.39 \text{ m}^2/\text{g}$ )明显大于无模板的 ZnO。禁带宽度的减小,扩大了光响应范围,提高了太阳光的利用率。在氙灯照射 140 min 后,2D 多孔 ZnO 纳米片对亚甲基蓝(MB)溶液的光降解率达到 90.40%,高于无模板 ZnO。

**关键词:**生物模板;氧化锌;纳米片;二维;光催化

中图分类号:X522

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2019)04-0050-08

DOI: 10.16452/j.cnki.sdkjzk.2019.04.007

## Preparation of two-dimensional porous zinc oxide nanosheets by biotemplate method and its photocatalytic properties

WANG Meiyang, ZHAO Susu, LIU Yangyang, WU Bowen, YANG Jing

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

**Abstract:** The two-dimensional (2D) porous zinc oxide (ZnO) nanosheets were first prepared with China rose petals as biotemplates by using the chemical liquid-phase impregnation method. Then, the 2D porous ZnO nanosheets were characterized by TG, FT-IR, XRD, SEM, EDS, UV-Vis/DRS and  $N_2$  adsorption. The results show that there are plenty of mesoporous structures on the surface of prepared sample (the pore size is concentrated around at 6 nm). The sample has successfully replicated the unique morphology of the petal surface, and its specific surface area ( $58.39 \text{ m}^2/\text{g}$ ) is obviously larger than that of the untemplated ZnO. The reduction of band gap expands the range of light response and improves the utilization of sunlight. After 140 minutes of xenon lamp irradiation, the photodegradation rate of 2D porous ZnO nanosheets to methylene blue (MB) solution reaches 90.40%, which is higher than that of untemplated ZnO.

**Key words:** biotemplate; ZnO; nanosheet; 2D; photocatalysis

收稿日期:2018-09-25

基金项目:国家自然科学基金-煤炭联合基金重点支持项目(U1261205);青岛经济技术开发区重点科技发展计划项目(2013-1-66);青岛市建设事业科技发展项目(JK2013-9)

作者简介:王美燕(1994—),女,山东潍坊人,硕士研究生,主要从事抑尘剂的制备及应用研究。

杨 静(1969—),女,山东泰安人,教授,博士,主要从事抑尘剂及降尘剂的制备及应用研究,本文通信作者。

E-mail: kdyangjing@163.com

染料废水中含有大量的有毒物质,许多学者致力于染料废水的处理研究<sup>[1]</sup>。在各种可再生能源技术中,半导体光催化技术是解决能源和环境问题的新兴技术之一,在污染物处理方面具有广阔的应用前景<sup>[2]</sup>。其中,氧化锌(ZnO)具有成本低、无毒、化学性质稳定、环境可持续性好等优点<sup>[3]</sup>。但由于 ZnO 具有禁带宽度大、比表面积小、载流子复合能力强等特点,其光催化性能受到限制。考虑到光催化性能在很大程度上取决于光催化剂的形貌和尺寸大小<sup>[4]</sup>,因此人们试图去组装制备不同形貌及不同尺寸的 ZnO 材料。目前为止,已通过如射频磁控溅射法、水热法、溶胶凝胶法、喷雾热解技术、共沉淀法以及激光灼烧等制备出具有不同形貌、不同尺寸的 ZnO。

自从石墨烯问世以来,二维(2D)纳米材料由于其不同的物理化学性质和独特的结构特征,在催化、储能等领域引起了人们的广泛关注。2D 纳米结构不仅可以提高材料的比表面积、反应活性和活性位点,而且可以促进传质、光的散射和捕集,提高光生载流子的迁移率<sup>[5]</sup>。然而到目前为止,大多数制备 2D 材料的方法需要特殊的设备、复杂的技术、表面活性剂或者有害的有机试剂,并且在 2D 尺度上难以调整纳米材料的尺寸,严重阻碍了实际应用。因此,开发成本低、环境友好、简单易行的制备方法对于合成“绿色”2D 纳米材料具有重要意义。

与人工制造不同,天然生物材料具有分布均匀的多孔结构以及复杂的形态,可利用生物材料的独特结构将其与无机材料结合起来开发更加先进的功能材料。目前已有许多学者利用糖类<sup>[6]</sup>、蛋清<sup>[7]</sup>、葱根<sup>[8]</sup>、水稻<sup>[9]</sup>、丝瓜海绵<sup>[10]</sup>、蛋壳<sup>[11]</sup>和花粉<sup>[12]</sup>等生物材料制备了具生物形貌的 ZnO 材料,这些以生物材料为模板合成的 ZnO 在催化剂、传感器等领域显示出许多不同寻常的特性。

本研究利用月季花瓣作为生物模板,采用化学液相浸渍法,使花瓣表面的活性官能团与溶液中的  $\text{Zn}^{2+}$  发生配位反应和静电吸附作用,制备了 2D 多孔 ZnO 纳米片。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

1) 试剂:硝酸锌( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , AR),成都市科隆化学品有限公司;盐酸(HCl, AR),天津市科密欧化学试剂有限公司;无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , AR),成都市科隆化学品有限公司;亚甲基蓝(methylene blue, MB),天津市大茂化学试剂厂;新鲜月季花瓣,采集于山东科技大学校园。

2) 仪器设备:CEL-HXF300 氙灯光源;SIGMA 500 蔡司扫描电镜(scanning electron micrograph, SEM);Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD);麦克 ASAP 2460 全自动比表面积与孔隙度分析仪;Nicolet 380 红外光谱仪(Fourier transforming infrared spectrum, FTIR);Hitachi UH 4150 型紫外-可见-漫反射光谱(ultraviolet-visible-diffuse reflection spectrum, UV-vis DRS);Mettler TGA 2 热重分析仪(thermogravimetric analysis, TG);UV-3200PC 紫外可见分光光度计。

### 1.2 2D 多孔 ZnO 纳米片材料的制备

参考文献[13],将 4 g 清洗好的花瓣浸泡于乙醇和水(体积比 1 : 1)的混合溶液中,并用 0.5 mol/L 的 HCl 将混合溶液的 pH 调至 4。浸泡 1 h 后,得到近乎透明的花瓣。用乙醇和弱酸活化模板,目的在于溶出细胞中的色素,使模板具有良好的表面性能以及能够更好地吸附金属离子。将透明花瓣用去离子水清洗至中性,置于工作台中自然晾干,形成花瓣模板。在磁力搅拌下将上述花瓣模板浸入到 0.03 mol/L 的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  水溶液中,室温浸渍 24 h 后,将含有金属离子的前驱体用镊子取出,用水洗涤数次,40 °C 干燥后,将其置于坩埚中并转移至马弗炉内 550 °C (由热重分析结果确定)灼烧 2 h,即获得 2D 多孔 ZnO 纳米片材料。

### 1.3 光催化降解实验

以亚甲基蓝(MB)为模拟污染物,研究了所制备的催化剂的光催化活性。配制 50 mL 10 mg/L 的 MB 溶液,将 0.03 g 样品加入其中形成悬浮液,在黑暗中搅拌悬浮液 30 min,建立吸附-解吸平衡。然后加入 1 mL 过氧化氢溶液(0.4 mol/L)。采用氙灯光源照射混合溶液,进行光催化降解实验,每隔 20 min 取出一定量的溶液,经离心分离,测试上清液的吸光度,并利用公式(1)计算光降解率  $\eta$  以研究合成材料的光催化

性能。

$$\eta=(1-\frac{A}{A_0})\times 100\%。$$

(1)

其中:A 是特定时间间隔的吸光度,A<sub>0</sub> 是初始时刻的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

通过 TG 研究了形成 2D 多孔 ZnO 纳米片所需的煅烧温度。图 1 显示了含金属离子的前驱体的热重曲线图,随着温度的升高前驱体的质量不断减少,在 200 ℃左右开始逐渐失重,这是花瓣模板的炭化以及硝酸锌分解导致的。当温度达到 550 ℃时,继续升温其质量不再损失,表明模板已经去除。为了保证样品具有良好的结晶性以及花瓣模板完全移除,煅烧温度确定为 550 ℃。

2.2 XRD 分析

通过 X 射线衍射分析确定了合成材料的物质组成及晶相结构,图 2 显示了无模板的 ZnO,2D 多孔 ZnO 纳米片以及前驱体(煅烧前)的 XRD 谱图。由图可知,在未煅烧前,前驱体的 X 射线衍射图呈现非晶态结构,经 550 ℃热处理后,无模板的 ZnO 和 2D 多孔 ZnO 纳米片均具有较高的结晶性,且位于 31.98、34.54、36.50、47.78、56.76、63.02、66.52、68.14 和 69.30°处的衍射峰分别对应于六方纤锌矿 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)和(201)晶面(JCPDS 36-1451)。说明使用花瓣作为生物模板成功制备了六方纤锌矿结构的 ZnO。

2.3 FTIR 分析

为进一步验证所制备样品的结构,对其进行了 FTIR 光谱分析。图 3(a)中位于 3 450 cm<sup>-1</sup>的峰是由于缔合的 O—H 基团的拉伸振动产生的;由于花瓣细胞壁中含有丰富的有机物,存在有利于吸附无机离子的官能团。加入硝酸锌前后,花瓣(图 3(a))和前驱体(图 3(b))的峰位置基本未发生变化,但前驱体特征峰

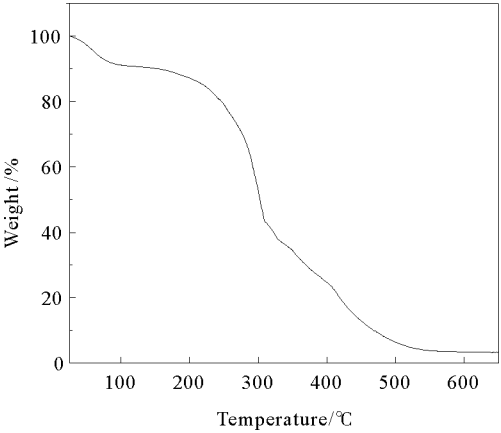


图 1 前驱体的热重分析

Fig. 1 Thermogravimetric analysis of precursor

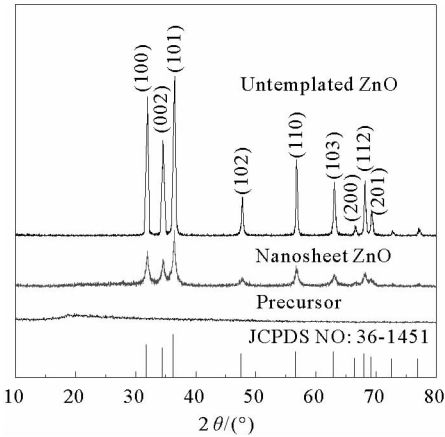


图 2 无模板的 ZnO, 2D 多孔 ZnO 纳米片和前驱体的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the ZnO without template, 2D porous ZnO nanosheet and precursor

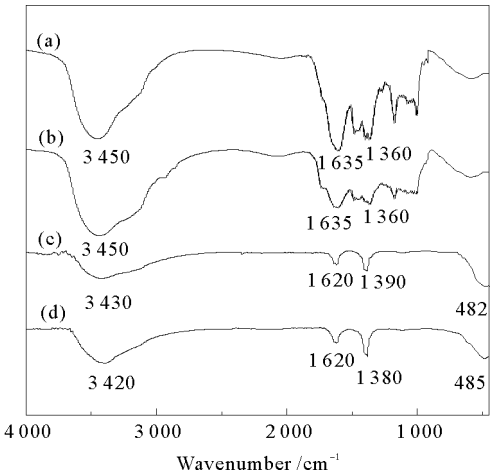


图 3 红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectrums

的峰强度减小,这是由于锌离子与花瓣官能团之间通过氢键、静电吸附等方式结合导致的。高温煅烧后,1 620、1 390 和 482  $\text{cm}^{-1}$ 处出现新的特征峰,原模板中的其他峰消失。对比 2D 多孔 ZnO 纳米片(图 3(c))和无模板的 ZnO(图 3(d))的 FTIR 图谱,发现特征峰基本一致。图 3(c)中 1 620 和 1 390  $\text{cm}^{-1}$ 处所观察到的峰(或图 3(d)中 1 620 和 1 380  $\text{cm}^{-1}$ )归因于吸附水的 O—H 伸缩弯曲振动;图 3(c)中 482  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰(或图 3(d)中 485  $\text{cm}^{-1}$ )是由于 Zn—O 键的伸缩振动导致的,高温煅烧后有所偏移<sup>[14]</sup>。这一结果为生物模板的去除和 ZnO 的形成进一步提供了证据。

2.4 EDS 分析

为了确定产品的元素组成,对产品进行了能谱(energy disperse spectroscopy,EDS)分析,得到了产品的元素组成。如图 4 所示,2D 多孔 ZnO 纳米片的 EDS 图谱显示出明显的 Zn 峰和 O 峰,说明产物中 Zn 元素和 O 元素含量较高,其中的 C 元素可能来自测试过程中的导电基体。由此可见,该材料确实是 ZnO 并具有较高的纯度。

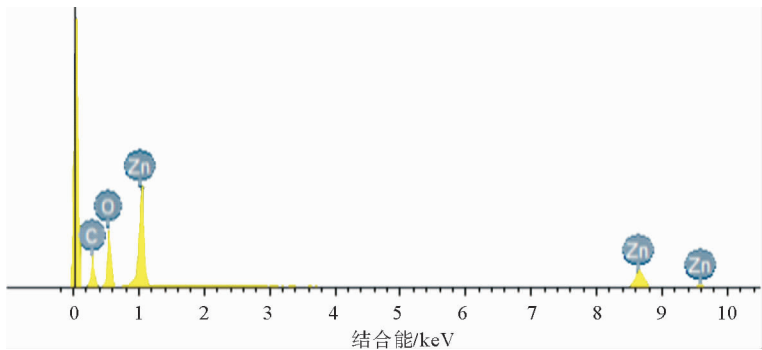


图 4 2D 多孔 ZnO 纳米片的 EDS 能谱图

Fig. 4 EDS spectrum of the 2D porous ZnO nanosheet

2.5 SEM 分析

图 5(a)和 5(b)分别为花瓣正面和背面的 SEM 图像。花瓣正面是由大量不规则微型碗状细胞组成,每个细胞直径约为 15~20  $\mu\text{m}$ ,花瓣背面是由许多彼此紧密连接的锥形突起组成。图 5(c)和 5(d)分别为 2D 多孔 ZnO 纳米片的正面和背面 SEM 图像,可以清楚地观察到产物的显微结构与原花瓣的微观结构非常相似,只是由于经过高温处理,细胞骨架出现了变形和收缩,微型碗的直径从 15~20  $\mu\text{m}$  减小到 5~8  $\mu\text{m}$ ,微碗内侧也更加凹陷并存在大量褶皱。同样的,产品背面也发生了类似的现象,锥形突起经热处理后变为片状结构,其片层厚度约为 100 nm(图 5(e))。由此可见,产品很好地复制了天然花瓣的微观结构及表观形貌。图 5(f)为无模板 ZnO 的 SEM 图像,可以看出,无模板的 ZnO 颗粒大部分团聚在一起呈现杂乱无章的微观形貌。与其相比,2D 多孔 ZnO 纳米片拥有更加规整的形貌以及更大的比表面积,在光催化过程中能吸附更多的染料分子,从而增大光催化效率。

2.6 UV-Vis 漫反射光谱分析

光催化剂的带隙结构是影响其光催化活性的重要因素。图 6 显示了 2D 多孔 ZnO 纳米片从紫外光区到可见光区的光吸收特性。通过延长曲线上的切线获得 2D 多孔 ZnO 纳米片的吸收区域为 575 nm,大于无模板 ZnO 的光吸收区域(400 nm)。2D 多孔 ZnO 纳米片的带隙能量通过 Kubelka-Munk 函数<sup>[15]</sup>计算得出:结果为 3.08 eV,小于无模板 ZnO 的禁带宽度(3.35 eV)。禁带宽度的减小,使得价带电子跃迁到导带需要的能量减小,即所需的激发能减小,因此扩大了光响应范围,提高了太阳光的利用率,从而有利于光催化效率的提高。

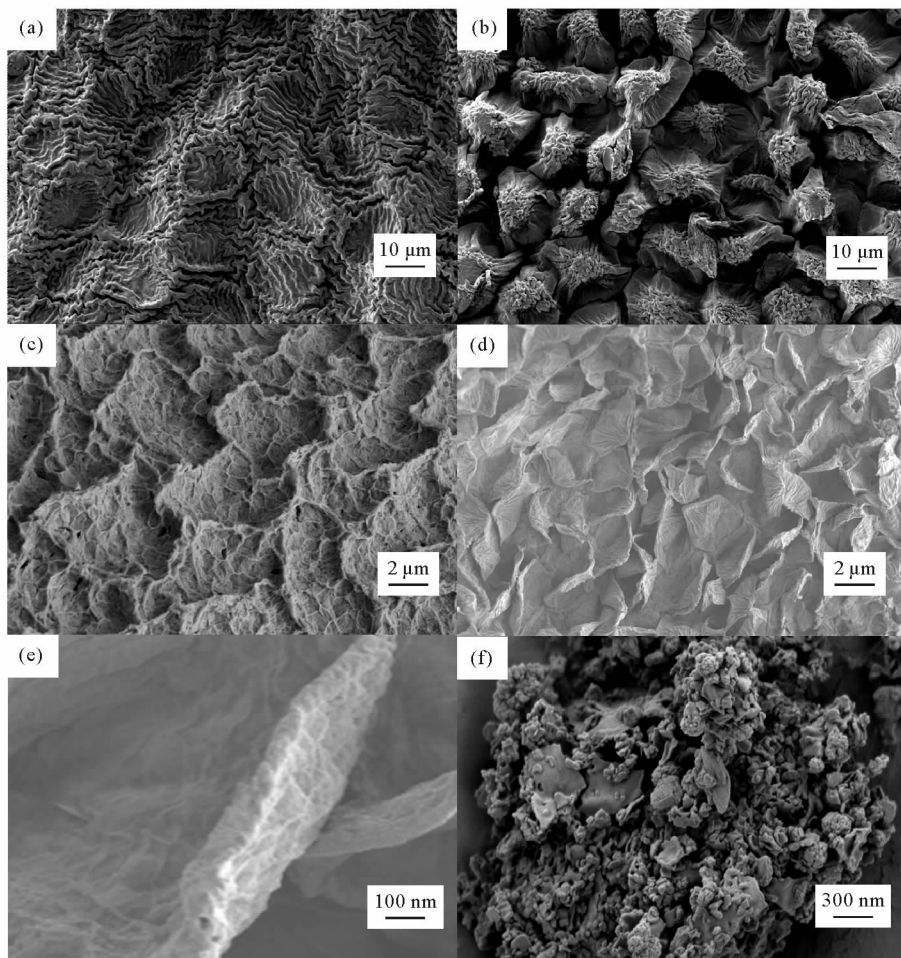


图 5 花瓣模板正面(a)和背面(b),2D 多孔 ZnO 纳米片正面(c)和背面(d),2D 多孔 ZnO 纳米片背面片层厚度(e)和无模板的 ZnO(d)的扫描电子显微镜图

Fig. 5 SEM images of the front (a) and back (b) of original petal template, the front (c) and back (d) of 2D porous ZnO nanosheet, thickness of nanosheet on the back of 2D porous ZnO nanosheet (e) and ZnO without template (f)

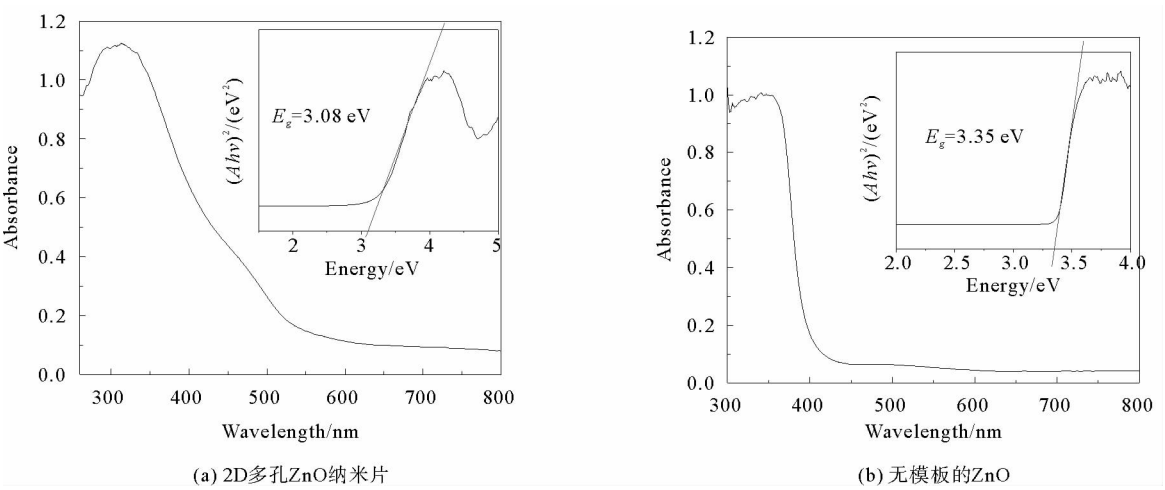


图 6 紫外-可见漫反射光谱图(插图中显示了带隙值)

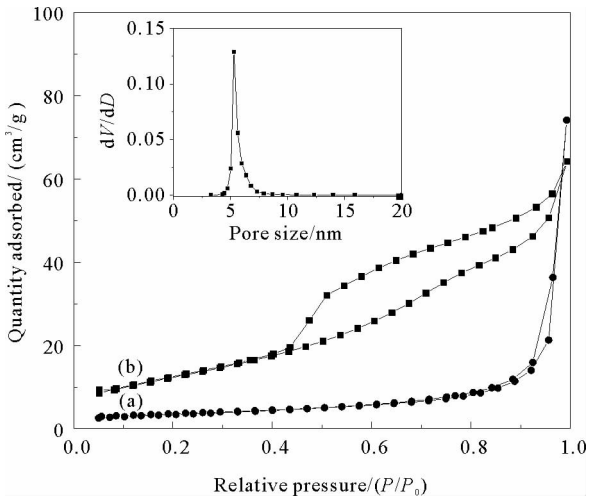
Fig. 6 UV-Vis diffuse reflectance spectrum (The calculation of band gap is shown in the inset)

2.7 比表面积和孔径分布

通常认为染料分子在光催化剂表面的吸附和脱附对光催化活性有重要影响,因此我们研究了2D多孔ZnO纳米片的结构特性。图7显示无模板ZnO(图7(a))和2D多孔ZnO纳米片(图7(b))的氮气吸附-脱附等温线。根据IUPAC分类,无模板ZnO等温线为Ⅲ型,这通常属于大孔和非孔结构的吸附等温线类型,这是由于在材料表面发生了比较弱的气-固作用力。而2D多孔ZnO纳米片的等温线为带有H3型滞后环的Ⅳ型,属于介孔结构的吸附等温线类型<sup>[16]</sup>。通过BET方程计算得到2D多孔ZnO纳米片的比表面积为58.39 m<sup>2</sup>/g,明显高于无模板ZnO的比表面积(9.43 m<sup>2</sup>/g)。图7中插图显示了样品的孔径分布曲线,可以观察到2D多孔ZnO纳米片的孔径集中在6 nm左右。这些特征证明,由于复制了花瓣模板的表面形貌,2D多孔ZnO纳米片中存在大量的介孔结构,增加了样品的比表面积,在吸附和脱附过程中能够吸附更多的染料分子,有利于光催化活性的提高。

2.8 光催化性能测试

为了测试2D多孔ZnO纳米片的光催化活性,以亚甲蓝(MB)为模拟污染物在不同实验条件下,对其降解速率进行了评价。如图8所示,在氙灯照射下MB溶液是稳定的,照射140 min后,无催化剂的MB溶液的光降解率仅为3.12%,当分别添加2D多孔ZnO纳米片和无模板ZnO时,2D多孔ZnO纳米片的降解率(29.47%)略高于无模板ZnO的降解率(19.25%)。表明在催化剂存在下仅产生了有限的光活性。众所周知,·OH是光催化降解染料的有效中间体,实验中可能仅产生少量的·OH。为了产生更多的·OH以及获得更高的光催化效率,在光催化反应体系中加入过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)。在只有H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>存在时,降解率达到36.48%。在2D多孔ZnO纳米片+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系和无模板ZnO+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中,MB的降解率分别达到了52.51%和90.40%,表明H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的存在可以提供·OH将降解率提高到一个更高的水平。相比之下,2D多孔ZnO纳米片+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系的光催化活性最好,说明H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的存在有效地提供了额外·OH以及2D多孔ZnO纳米片的结构有利于光催化活性的提高。2D多孔ZnO纳米片的表面具有大量的不饱和配位点,可以吸附更多的染料分子,促进传质,改善染料分子的扩散,利于光催化效率的提高。



(a) 无模板的 ZnO; (b) 2D 多孔 ZnO 纳米片

图 7 氮吸附-脱附等温线(插图显示了 2D 多孔 ZnO 纳米片的孔径分布曲线)

Fig. 7 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (The pore-size distribution curve of 2D porous ZnO nanosheet is shown in the inset)

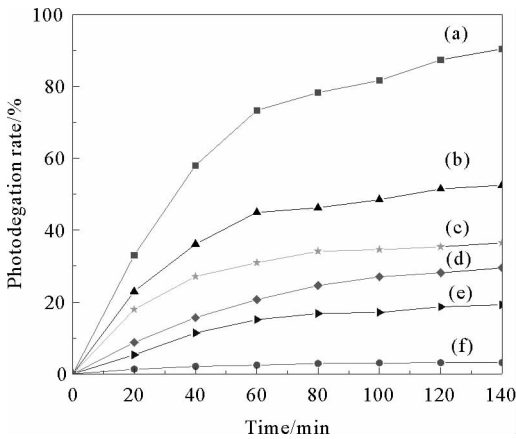


图 8 2D 多孔 ZnO 纳米片+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (a), 无模板 ZnO+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (b), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (c), 2D 多孔 ZnO 纳米片 (d), 无模板 ZnO (e) 和无催化剂 (f) 光催化降解 MB 溶液

Fig. 8 Photocatalytic degradation of MB solution by using 2D porous ZnO nanosheet + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (a), untemplated ZnO + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (b), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> control (c), 2D porous ZnO nanosheet (d), untemplated ZnO (e) and without catalyst (f)

### 3 合成机理

花瓣是自然界中常见的植物花卉的一部分,具有独特的形态和孔结构,是合成先进功能材料的理想生物模板。花瓣由大量不规则细胞构成,彼此之间紧密结合。花瓣表面为具有防护作用的细胞壁,其表面的多糖、多肽和蛋白质等物质提供了大量有利于吸附无机离子的官能团( $-\text{NH}_3$ ,  $-\text{COOH}$ 等)。图9显示了2D多孔ZnO纳米片的合成机理示意图。在合成材料之前,首先预处理花瓣以获得良好的表面特性。然后,经浸渍过程,花瓣表面的官能团起到了结构导向剂的作用,与溶液中的 $\text{Zn}^{2+}$ 发生配位反应和静电吸附作用,使 $\text{Zn}^{2+}$ 附着在花瓣表面,形成带有金属离子的非晶型前驱体。最后,经 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧使硝酸锌分解、同时去除模板得到纯度较高的六方纤锌矿2D多孔ZnO纳米片。2D多孔ZnO纳米片由于完整复制了天然花瓣规整的微观形貌,致使纳米片中存在大量的介孔结构,增加了样品的比表面积,因此能在光降解过程中吸附更多的染料分子。与此同时2D多孔ZnO纳米片禁带宽度减小,电子跃迁所需的激发能减小,扩大了光响应范围,提高了太阳光的利用率,利于光催化效率的提高。

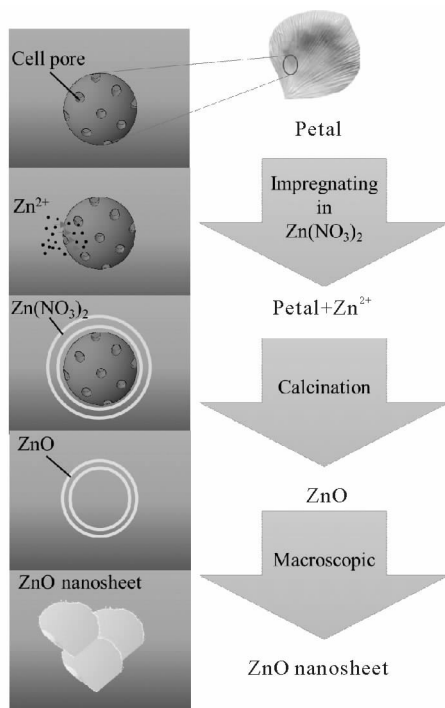


图9 2D多孔ZnO纳米片的合成过程示意图

Fig. 9 Schematic diagram of the formation process of 2D porous ZnO nanosheet

### 4 结论

利用月季花瓣作为生物模板,通过化学液相浸渍法制备了2D多孔ZnO纳米片,与传统工艺相比,不需要任何昂贵的材料或设备以及复杂的处理,方法简单,经济环保。产品的形态和孔径结构完好地复制了原生花瓣的表面特征,由于较小的厚度以及丰富的介孔结构,使得2D多孔ZnO纳米片具有较大的比表面积和较高的光催化活性,在相同情况下,其光催化降解率高于无模板的ZnO,并根据分析结果分析了2D多孔ZnO纳米片的合成机理。

#### 参考文献:

- [1]张振涛,管承东,杨瑞,等. P(AA-co-AM)树脂对罗丹明6G的吸附研究[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2015, 34(1): 80-85.  
ZHANG Zhentao, GUAN Chengdong, YANG Rui, et al. Adsorption of rhodamine 6G on poly (Acrylic Acid-co-Acrylamide) resin[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2015, 34(1): 80-85.
- [2]李淑芳,朱佳楠,吕雪龙,等.  $\text{TiO}_2$ -分子筛/波纹型陶瓷纤维整体式催化剂的制备及其对气相甲苯光催化性能研究[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2018, 37(3): 35-42.  
LI Shufang, ZHU Jianan, LÜ Xuelong, et al. Preparation of  $\text{TiO}_2$ -zeolites/corrugated paper catalysts and their photoexcitation property for gaseous toluene[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2018, 37(3): 35-42.
- [3]CHEN X L, ZHANG H Q, ZHANG D Q, et al. Controllable synthesis of mesoporous multi-shelled ZnO microspheres as efficient photocatalysts for NO oxidation[J]. Applied Surface Science, 2018, 435(30): 468-475.
- [4]王洪芬,魏璐瑶,徐官平,等. 载银方式对 $\text{TiO}_2$ 纳米管抗菌性能的影响[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2015, 34(3): 91-97.  
WANG Hongfen, WEI Luyao, XU Guanping, et al. Effect of ag-loading methods on  $\text{TiO}_2$  nanotube's antibacterial perform-

- ance[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2015, 34(3): 91-97.
- [5] ZHANG H. Ultrathin two-dimensional nanomaterials[J]. ACS Nano, 2015, 9(10): 9451-9469.
- [6] DHANALAKSHMI A, PALANIMURUGAN A, NATARAJAN B. Efficacy of saccharides bio-template on structural, morphological, optical and antibacterial property of ZnO nanoparticles[J]. Materials Science and Engineering: C, 2018, 90(1): 95-103.
- [7] LI Y, LV T, ZHAO F X, et al. Enhanced ethanol sensing and antibacterial activity of ZnO nanosheets synthesised using egg white as template[J]. Materials Technology, 2016, 31(4): 192-196.
- [8] ZHANG M, ZHANG X F, DENG Z P, et al. Synthesis and characterization of novel hierarchical metal oxide using scallion root as biotemplate[J]. Materials Letters, 2018, 223(15): 61-64.
- [9] AMUTHA C, THANIKAIKARASAN S, RAMADAS V, et al. Synthesis, characterization and antibacterial efficiency of ZnO nanoparticles using rice as soft bio-template[J]. Optik, 2016, 127(10): 4281-4286.
- [10] SUN M X, LI T H, ZHANG Z Y, et al. Natural biological template for ZnO nanoparticle growth and photocatalytic dye degradation under visible light[J]. RSC Advances, 2015, 5(103): 84406-84409.
- [11] CAMARATTA R, MESSANA J O, BERGMANN C P. Synthesis of ZnO through biomimetization of eggshell membranes using different precursors and its characterization[J]. Ceramics International, 2015, 41(10): 14826-14833.
- [12] 李飏, 刘敏, 刘金城, 等. 仿生法制备多孔氧化锌微球及其气敏性能[J]. 兰州理工大学学报, 2014, 40(5): 23-28.  
LI Yan, LIU Min, LIU Jincheng, et al. Bio-mimetic synthesis of porous zinc-oxide microspheres and its sensitivity to gas [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2014, 40(5): 23-28.
- [13] QIAN J C, CHEN F, ZHAO X B, et al. China rose petal as biotemplate to produce two-dimensional ceria nanosheets[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2011, 13(12): 7149-7158.
- [14] ZARE M, NAMRATHA K, THAKUR M S. et al. Biocompatibility assessment and photocatalytic activity of bio-hydrothermal synthesis of ZnO nanoparticles by Thymus vulgaris leaf extract[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 109: 49-59.
- [15] KAYANI Z N, ABBAS E, SADDIQE Z, et al. Photocatalytic, antibacterial, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nano-particles prepared by sol-gel[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2018, 88(5): 109-119.
- [16] MONTERO-MUÑOZ M, RAMOS-IBARRA J E, RODRÍGUEZ -PÁEZ J E, et al. Role of defects on the enhancement of the photocatalytic response of ZnO nanostructures[J]. Applied Surface Science, 2018, 448(1): 646-654.

(责任编辑:吕海亮)