

# 异质结型 NiO/ZnO 复合纳米纤维的制备及光催化性能

曹铁平<sup>1</sup>, 李跃军<sup>1</sup>, 王长华<sup>2</sup>

(1. 白城师范学院 化学学院, 白城 137000; 2. 东北师范大学 先进光电子功能材料研究中心, 长春 130024)

**摘 要:** 采用静电纺丝技术, 以聚乙烯醇(PVA)和醋酸锌[Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]为前驱体, 制备纯 ZnO 纳米纤维, 并以其为基质, 醋酸镍为镍源, 通过溶剂热法制备了 NiO/ZnO 复合纳米纤维. 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)和荧光光谱(PL)等分析测试手段对样品的结构和形貌进行表征. 以罗丹明 B 的脱色降解为模式反应, 考察了样品的光催化性能. 结果表明: NiO 粒子均匀地负载到 ZnO 纳米纤维上, 得到了异质结型 NiO/ZnO 复合纳米纤维光催化材料, 与纯 ZnO 纳米纤维相比光催化活性明显提高, 且易于分离、回收和再利用. 循环使用 3 次, RB 的脱色率仍保持在 89%以上.

**关 键 词:** 静电纺丝技术; 溶剂热; NiO/ZnO 复合纳米纤维; 光催化

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Preparation and Photocatalytic Property of NiO/ZnO Heterostructured Nanofibers

CAO Tie-Ping<sup>1</sup>, LI Yue-Jun<sup>1</sup>, WANG Chang-Hua<sup>2</sup>

(1. College Chemistry, Baicheng Normal University, Baicheng 137000, China; 2. Centre for Advanced Optoelectronic Functional Material Research, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

**Abstract:** Heterostructured NiO/ZnO composite nanofibers were prepared by electrospinning technique employing polyvinyl alcohol (PVA) and Zinc acetate as precursors and then solvothermal growth of NiO nanostructures on as-electrospun ZnO nanofibers substrate. The morphology and structure of NiO/ZnO composite nanofibers were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) and PL spectra. Photocatalytic activity was tested *via* rhodamine B (RB) degradation as the model reaction. The results showed that the as-fabricated sample were composed of NiO nanoparticles assembling uniformly on the surface of ZnO nanofibers to form NiO/ZnO heterostructures. Compared with the pure ZnO nanofibers, NiO/ZnO composite nanofibers exhibited enhanced photocatalytic activity in the decomposition of RB under ultraviolet light. This material also shows good catalytic stability and the decolorizing efficiency of RB solution remains as high as 89% after 3 times recycle. Moreover, it is easily separated, removed from the system after reaction and reuse.

**Key words:** electrospinning technique; solvothermal method; NiO/ZnO composite nanofibers; photocatalytic degradation

近年来, 半导体光催化技术因具有氧化降解有机污染物完全、不产生二次污染、易操作等优点, 在环

境治理和新能源开发领域成为热点研究课题之一<sup>[1-2]</sup>。半导体 ZnO 因其能够吸收紫外光, 具有一定光催化

收稿日期: 2012-04-02; 收到修改稿日期: 2012-07-07

基金项目: 国家自然科学基金(51102001), 吉林省科技发展规划(201205034)

National Natural Science Foundation of China (51102001); Technology Development Program of Jilin Province (201205034)

作者简介: 曹铁平(1964-), 女, 博士, 副教授. E-mail: bclyj@yahoo.com.cn

活性,并且无毒,是继  $\text{TiO}_2$  之后研究最多的一种光催化材料<sup>[3-5]</sup>。在光催化反应过程中,  $\text{ZnO}$  仍然存在量子效率低、太阳光利用率差、光生载流子复合几率高、不易回收、重复利用率低等缺陷,限制了其工业化进程<sup>[6-7]</sup>,与理想状态的“高效和彻底”还相距甚远。目前,提高  $\text{ZnO}$  光催化性能的主要方法有:(1)通过制备方法改变其物理结构性质,如改变其粒径、提拉成薄膜或电纺成纤维等<sup>[8-9]</sup>;(2)采用表面贵金属沉积、金属离子掺杂、半导体复合和非金属掺杂等方法改变其能级结构<sup>[10-13]</sup>,提高其光催化效率。其中半导体复合可利用两种半导体的互补性质,即两种半导体材料之间的能级差有效分离电荷,达到促进光生电子和空穴对的分离、转移和传递的作用,从而可以抑制光生电子和空穴的复合,是提高光催化剂活性和稳定性的有效途径<sup>[14]</sup>。本课题组利用水热合成的方法已成功制备了  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$  和  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  等<sup>[15-17]</sup>复合纳米纤维光催化材料,扩大了光谱响应范围,有效提高了太阳光利用率。Yu 等<sup>[18]</sup>利用水热合成  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$  异质结型光催化剂,光催化活性比纯  $\text{ZnO}$  提高了 2.6 倍。

$\text{NiO}$  是一种优良的催化剂,  $\text{Ni}^{2+}$  具有 3d 轨道,对多电子氧具有择优吸附的倾向,对还原气体有活化作用,在水分解制氢、有机物降解、汽油氢化裂化、甲烷氧化重整、乙烯的二聚作用等过程中都表现出良好的催化活性<sup>[19]</sup>。在众多复合氧化物中  $\text{ZnO}/\text{NiO}$  是一种重要的软磁性材料、气敏材料、半导体材料,人们对其进行了深入研究<sup>[20-22]</sup>。然而,通过  $\text{NiO}$  与  $\text{ZnO}$  相复合制备具有异质结构的复合纳米纤维光催化材料的报道很少。本工作以静电纺丝技术制备的  $\text{ZnO}$  纳米纤维为基质,在醋酸镍的氨水溶液中,利用溶剂热法制备了异质结型  $\text{NiO}/\text{ZnO}$  复合纳米纤维光催化材料,并探讨其光催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚乙烯醇(PVA  $M_n=80000$ ),分析纯,北京益利精细化学品有限公司;醋酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ,分析纯,天津市天大化工实验厂;醋酸镍 $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ,分析纯,上海一心试剂厂;无水乙醇、乙二醇、冰醋酸和氨水均为分析纯,北京化工厂;二次蒸馏水(自制)。

样品的物相表征采用 Rigaku D/max 2500V PC X 射线衍射(XRD 日本理光公司),X 射线源为  $\text{Cu K}\alpha$  线,扫描速度为  $2^\circ/\text{min}$ ,波长  $\lambda=0.15405\text{ nm}$ ,加

速电压为 40 kV,电流为 40 mA,采用阵列探测器,扫描范围  $30^\circ\sim 70^\circ$ ,步宽为  $0.02^\circ$ 。样品的形貌在 Hitachi S-570 场发射扫描电子显微镜(FESEM,日本日立公司)上进行表征,加速电压为 15 kV。材料的微观结构和形貌通过日本电子株式会社 JEM-2010 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)表征,加速电压 100 kV。采用美国 Varian 公司的 Cary 500 紫外-可见-近红外光谱仪(UV-VIS-NIR)测定溶液的吸光度。静电纺丝在自行组装的静电纺丝装置上进行。

### 1.2 样品的制备

称取 50 g PVA 放入锥形瓶,加入 450 mL 去离子水,静止 5 h,使 PVA 充分溶胀。然后水浴加热,缓慢升温至  $90^\circ\text{C}$  左右,高速机械搅拌 5 h 后备用。称取 1.5 g 醋酸锌溶解在 15 mL 去离子水中,加热使其完全溶解,然后缓慢滴加到 40 g 的 10% PVA 溶液中。用水浴加热到  $60^\circ\text{C}$ ,磁力搅拌 4 h。再滴加冰醋酸,使溶液澄清透明,最后滴加 7 mL 乙醇,制得  $\text{PVA-Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶胶。陈化 24 h 后备用。

利用自制的静电纺丝装置,将适量的  $\text{PVA-Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶胶注入注射器中,金属电极探入前端毛细管内。调节注射器倾斜角度大约与水平面成  $45^\circ$ 。毛细管尖端与接收板的距离为 15 cm,施加 12 kV 的电压。接收时间为 5 h,得到一层纤维毡。真空干燥 24 h 后取出平铺在方舟内,置于马弗炉中加热。升温速率为  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ ,当温度上升至  $700^\circ\text{C}$  时恒温 3 h,制得纯  $\text{ZnO}$  纳米纤维。

称取 26.5 mg  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶于 20 mL 氨水和乙醇(V:V=1:1)的混合溶液中,磁力搅拌 30 min 后加入 2 mL 乙二醇。转移到 30 mL 高压反应釜中,再加入 10 mg  $\text{ZnO}$  纳米纤维,密封后置于烘箱中  $230^\circ\text{C}$  加热 24 h。反应结束,使其自然冷却至室温,将所得样品先用蒸馏水清洗,再用乙醇清洗若干次,置于烘箱中  $55^\circ\text{C}$  干燥 12 h,制得  $\text{NiO}/\text{ZnO}$  复合纳米纤维样品。

### 1.3 光催化实验

光催化实验采用自制的电光源圆柱形光化学反应器。反应器分三部分:中心光源采用 50 W 高压汞灯;冷阱和反应池均为圆柱形,石英玻璃制成,内径分别为 20 和 40 cm。将 0.02 g 样品加入新配制的罗丹明 B( $C_0=1.0\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ )水溶液中(反应液体积约为 100 mL),室温避光搅拌 30 min,使样品在反应液中分散均匀。然后,插入光强度稳定的光源,反应过程中剧烈搅拌,温度保持在  $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ ,反应装置的外管与空气相通。反应中每间隔一定时间取样,采用 Cary500 紫外-可见-近红外光谱仪测定样品的

吸光值,根据样品吸光值变化求得降解率( $r$ ):

$$r = (C_0 - C)/C_0 = (A_0 - A)/A_0$$

式中  $A_0$  和  $A$  分别为样品的初始吸光度和降解后吸光度;  $C_0$  和  $C$  分别为溶液的初始浓度和降解后浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 是 ZnO 纳米纤维和 NiO/ZnO 复合纳米纤维的 XRD 图谱。由图 1(a)可见, ZnO 纳米纤维在  $2\theta=31.9^\circ$ 、 $34.6^\circ$ 、 $36.5^\circ$ 、 $47.7^\circ$ 、 $56.8^\circ$ 、 $63.1^\circ$ 、 $66.5^\circ$ 、 $68.1^\circ$  和  $69.2^\circ$  处出现 9 个明显的衍射峰,经与标准卡片(PDF 36-1451)相比对,属于纤锌矿结构 ZnO 的特征衍射峰,分别对应于(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)和(201)晶面,晶胞参数  $a=0.32$  nm,  $c=0.52$  nm,  $Z=2$ , 空间群为  $p63mc$ 。衍射峰强度较高,峰形尖锐,没有其它杂峰出现,表明所制备的 ZnO 纳米纤维纯度高,结晶完整。该纤维经  $230^\circ\text{C}$ 、24 h 高温溶剂热处理后,图 1b 谱线中不仅有原 ZnO 的衍射峰,还在  $2\theta=37.2^\circ$ 、 $43.2^\circ$  和  $62.8^\circ$  处出现三个新衍射峰,经与标准卡(PDF 44-1156)比对,归属于面心结构 NiO 的特征衍射峰,对应于(111)、(200)和(220)晶面,晶胞参数  $a=0.42$  nm, 空间群为:  $Fm\bar{3}m$ 。由此推断:  $\text{Ni}^{2+}$  并没有取代  $\text{Zn}^{2+}$  进入 ZnO 的晶格中,而是生成 NiO 复合在 ZnO 纤维表面,形成了 NiO/ZnO 复合纳米纤维。

### 2.2 SEM 分析

图 2 为 ZnO 纳米纤维和 NiO/ZnO 复合纳米纤维的 SEM 照片。由图 2(a)可见,利用静电纺丝法制备的 ZnO 纳米纤维,分散性好,粗细均匀,表面相对光滑,没有其它物种附着,直径在 180~200 nm 之间。经溶剂热处理后,由图 2(b)可见, NiO/ZnO 复合纳米纤维样品的纤维形态仍然保持完好,纤维直径

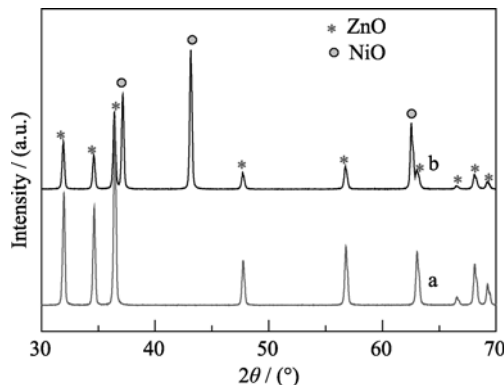


图 1 ZnO 纳米纤维(a)和 NiO/ZnO 复合纳米纤维(b)XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of ZnO nanofibers (a) and NiO/ZnO nanofibers heterostructure (b)

略有增加,但纤维表面不再光滑,有大量的 NiO 纳米颗粒复合 ZnO 纳米纤维表面。这些颗粒分散性良好,彼此间界线分明,没有团聚现象,颗粒直径在 20 nm 左右。

### 2.3 TEM 和 HRTEM 分析

为了进一步分析产物形貌特征,对 NiO/ZnO 复合纳米纤维进行了 TEM 和 HRTEM 分析。由图 3(a)可见, ZnO 纤维形貌得到很好的保持, NiO 纳米颗粒紧紧地附着在 ZnO 纳米纤维表面,彼此结合紧密。由图 3(b)可见,异质结界面清晰可见,其中,条纹间距为 0.26 nm 的可指标为 ZnO 的(002)晶面;条纹间距为 0.24 和 0.21 nm,可分别指标为 NiO 的(111)和(200)晶面。由图 3(c)可见, NiO/ZnO 复合纳米纤维表面 NiO 的选区电子衍射图呈规则的多晶环状,表明衍射斑点由几个不同晶粒取向的单晶衍射图叠加而成,从内到外各衍射环分别对应于面心结构 NiO 的(111)、(200)、(220)晶面,表明 NiO 纳米粒子的晶体结构与 X 射线衍射的测试结果相吻合<sup>[23]</sup>。衍射图中除了明显的 NiO 特征衍射环外,还存在部分强度较弱的衍射斑点,表明有第二相存在,经分析比照应归属于 ZnO 的[001]择优取向的纤锌矿结构。

### 2.4 PL 光谱分析

图 4 是 ZnO 纳米纤维和 NiO/ZnO 复合纳米纤维的 PL 光谱,其激发波长为 253.7 nm。由图 4a 可见,在波长为 350~550 nm 范围内 ZnO 纳米纤维

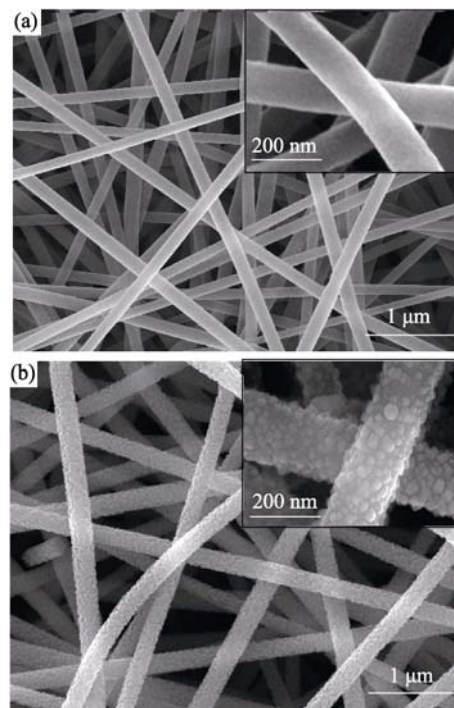


图 2 ZnO 纳米纤维(a)和 NiO/ZnO 复合纳米纤维(b)SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of ZnO nanofibers (a) and NiO/ZnO composite nanofibers heterostructure (b)

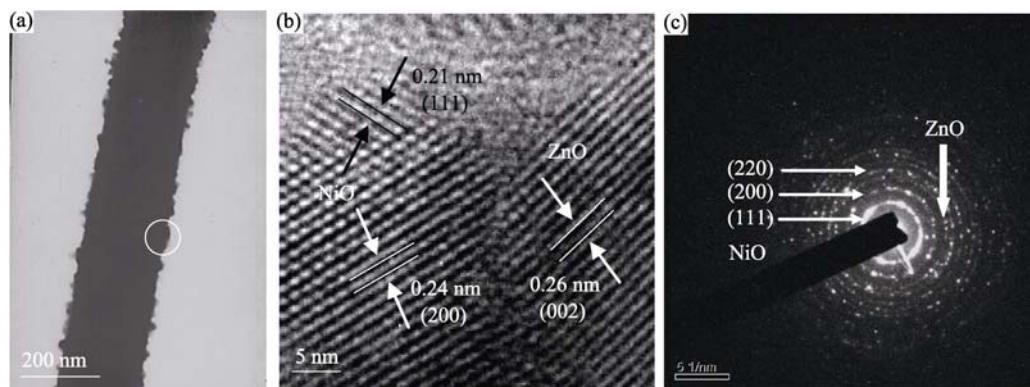


图 3 NiO/ZnO 复合纳米纤维的 TEM、HRTEM 照片和 SAED 分析  
Fig. 3 TEM, HRTEM images and SAED patterns of NiO/ZnO composite nanofibers

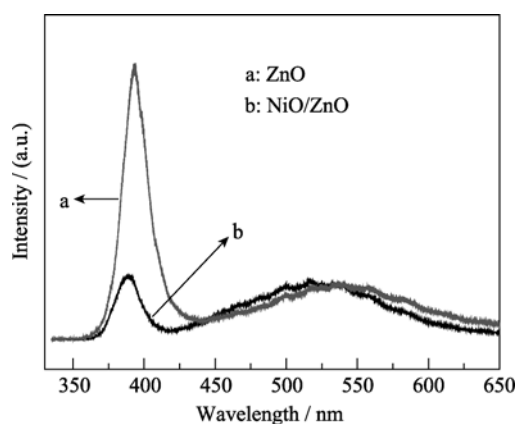


图 4 ZnO 纳米纤维(a)和 NiO/ZnO 复合纳米纤维(b)的 PL 图谱

Fig. 4 PL spectra of ZnO nanofibers (a) and NiO/ZnO composite nanofibers (b)

表现出强而宽的发光信号。Jing 等<sup>[24]</sup>通过 EPR 已证实了半导体 ZnO 纳米粒子表面存在大量氧空穴具有束缚电子的能力, 颗粒尺寸越小, 氧空穴的含量越高, 形成光生电子-空穴的概率就越大。复合的光生电子-空穴其能量以光的形式释放出来发出荧光<sup>[25-26]</sup>, 因此光生电子-空穴的复合几率越大, 发光信号就越强。由图 4b 可见, NiO/ZnO 复合纳米纤维的 PL 光谱与纯 ZnO 谱线相似, 但光谱强度明显减弱。表明 NiO 的复合并没有引起新的发光现象, 低的荧光发射强度意味着低的光生电子-空穴的复合几率。因此在光催化反应中可能表现出更好的光催化活性。

## 2.5 光催化性能评价

图 5 为 NiO 粉体、ZnO 纳米纤维和 NiO/ZnO 复合纳米纤维的光催化降解图。选用 RB 作为脱色降解模式污染物, 通过吸光度的变化, 表征样品的光催化性能。由图 5 可见, 经紫外光照 60 min 后,

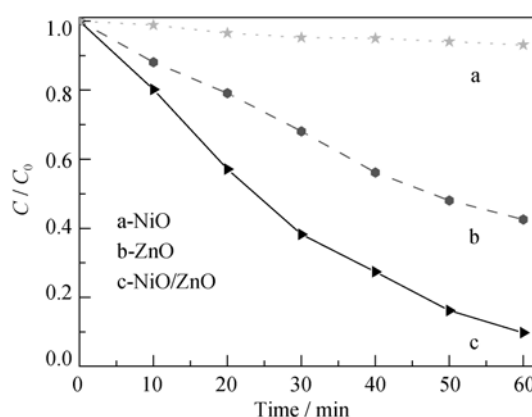


图 5 不同样品催化剂光催化降解 RB 曲线图

Fig. 5 Photocatalytic degradation of RB over different catalysts

NiO 粉体的光催化活性很低, 降解率仅有 6.96%; ZnO 纳米纤维的降解率为 57.49%; 而 NiO/ZnO 复合纳米纤维的降解率达 90.23%。分析认为, 半导体的光催化活性主要取决于导带( $E_{CB}$ )与价带( $E_{VB}$ )的氧化还原电位, 价带的氧化还原电位越正, 导带的氧化还原电位越负, 则光生电子和空穴的氧化还原能力就越强。由于  $O_2/O_2^-$  的还原电位为  $-4.22$  eV ( $V_s$ , Vacuum),  $OH^-/OH^\cdot$  的氧化电位为  $-6.77$  eV。而 ZnO 的导带电势为  $-4.25$  eV, 接近  $O_2/O_2^-$  的还原电位, 价带电势为  $-7.25$  eV 低于  $OH^-/OH^\cdot$  的氧化电位, 因此, ZnO 具有较强的氧化性, 显示出一定的光催化活性。NiO 的导带电势为  $-1.45$  eV, 高于  $O_2/O_2^-$  的还原电位, 价带电势为  $-4.95$  eV 远高于  $OH^-/OH^\cdot$  的氧化电位, 无法发生氧化还原反应, 因此光催化活性不明显。

图 6 是异质结型 NiO/ZnO 的能带结构示意图。NiO/ZnO 复合纳米纤维光催化活性提高可归因于异质结和微电极两个方面: 其一, 在紫外光照射下, NiO 和 ZnO 二者同时受激发产生光生电子-空穴对



并且相互分离。由于 NiO 导带中的光生电子可还原溶液中的  $H^+$  和  $O_2$ , 而被激发的 ZnO 中的空穴则可以氧化溶液中的  $OH^-$ 。同时 ZnO 导带中的电子和 NiO 价带中的空穴则在异质结(p-n 结)处湮灭, 因此在 NiO/ZnO 复合纳米纤维中, NiO 表现出良好的还原性, 而 ZnO 表现出良好的氧化性。其二, 由于 NiO 没有完全覆盖 ZnO 纳米纤维, 使 NiO 和 ZnO 都有部分暴露在溶液中, 可以形成微电极结构。正是由于这种特殊的结构, 使得光还原和光氧化能在不同的位置发生。每个单位面积上可形成许多这种微电极结构, 因此光催化活性明显提高。

## 2.6 样品的循环利用

图 7 是 NiO/ZnO 复合纳米纤维 3 次循环降解 RB 曲线图。实验结果表明: 第一次光催化效果最佳, 第二、三次的光催化活性略有降低。第一次使用后, 催化剂部分失活的原因可能是由于反应中的有机物吸附在催化剂的表面, 导致催化剂活性中心减少。其后二次使用中催化剂的性能相差不大。表明所制备的 NiO/ZnO 复合纳米纤维光催化剂具有较高光

催化活性和良好的稳定性, 且易分离、回收和再利用, 因而对于利用太阳光能降解废水和空气中的有机污染物具有潜在的应用价值。

## 3 结论

1) 以聚乙烯醇和醋酸锌为前驱体, 采用静电纺丝技术制备了纯 ZnO 纳米纤维, 再以其为基质, 以醋酸镍为镍源, 通过溶剂热法制备了 NiO/ZnO 复合纳米纤维。

2) 由于半导体 NiO 和 ZnO 之间的能级差可使光生载流子在异质结处湮灭, 导致光生电子和空穴有效分离, 提高了光催化活性。

3) NiO/ZnO 复合纳米纤维光催化剂具有较高光催化活性和良好的稳定性, 且易分离、回收和再利用, 因而对于利用太阳光能降解废水和空气中的有机污染物具有潜在的应用价值。

## 参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37–38.
- [2] Chen X B, Shen S H, Guo L J, *et al.* Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem. Rev.*, 2010, **110**(11): 6503–6570.
- [3] Du S F, Liu H D, Chen Y F. Large-scale preparation of porous ultrathin Ga-doped ZnO nanoneedles from 3D basic zinc carbonate superstructures. *Nanotechnology*, 2009, **20**(8): 085611–085615.
- [4] Pirkanniemi K, Sillanpaa M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, 2002, **48**(10): 1047–1060.
- [5] GUO Xiao-ming, MAO Dong-shen, LU Guan-zhong, *et al.* CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> by citric acid combustion method and its catalytic property for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2012, **28**(1): 170–176.
- [6] ZHOU Wen-qian, LU Yu-ming, CHEN Chang-zhao, *et al.* Effect of Li-doped TiO<sub>2</sub> compact layers for dye sensitized solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(8): 819–822.
- [7] Cao T P, Li Y J, Shao C L, *et al.* Fabrication, structure, and enhanced photocatalytic properties of hierarchical CeO<sub>2</sub> nanostructures/TiO<sub>2</sub> nanofibers heterostructures. *Materials Research Bulletin*, 2010, **45**(10): 1406–1412.
- [8] Chu D W, Masuda Y, Ohji T. Formation and photocatalytic application of ZnO nanotubes using aqueous solution. *Langmuir*, 2010, **26**(4): 2811–2815.
- [9] Xu F, Zhang P, Navrotsky A, *et al.* Hierarchically assembled porous ZnO nanoparticles: synthesis, surface energy, and photocata-

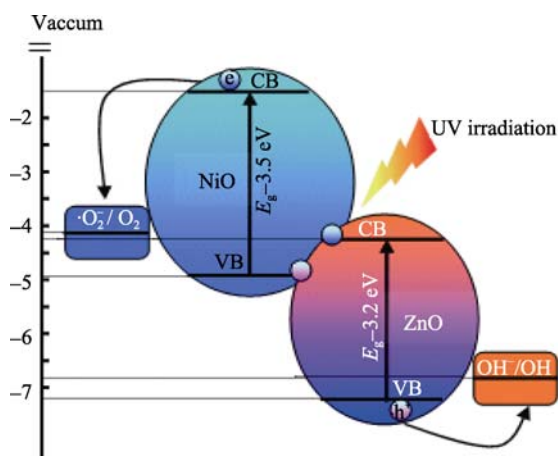


图 6 异质结型 NiO/ZnO 的能带结构示意图

Fig. 6 Schematic diagram showing the energy band structure of NiO/ZnO heterostructure

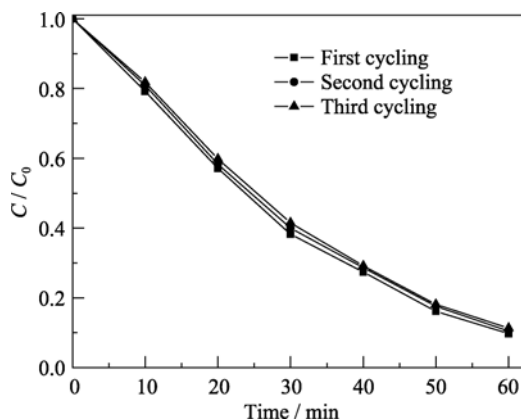


图 7 催化剂样品循环使用三次降解 RB 曲线图

Fig. 7 Degradation curves of RB over sample after 3 times recycle

- lytic activity. *Chem. Mater.*, 2007, **19**: 5680–5686.
- [10] Xu J, Chang Y G, Zhang Y Y, *et al.* Effect of silver ions on the structure of ZnO and photocatalytic performance of Ag/ZnO composites. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **255**(5): 1996–1999.
- [11] Cao Y, Yang W S, Zhang W F, *et al.* Improved photocatalytic activity of  $\text{Sn}^{4+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticulate films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *New J. Chem.*, 2004, **28**: 218–222.
- [12] Wang C, Zhao J C, Wang X M, *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/SnO<sub>2</sub> coupled photocatalysts. *Appl. Catal. B*, 2002, **39**: 269–279.
- [13] Cho S, Jang J W, Lee J S, *et al.* Porous ZnO-ZnSe nanocomposites for visible light photocatalysis. *Nanoscale*, 2012, **4**(6): 2066–2071.
- [14] Yin J, Zang Y S, Yue C, *et al.* Ag nanoparticle/ZnO hollow nanosphere arrays: large scale synthesis and surface plasmon resonance effect induced Raman scattering enhancement. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(16): 7902–7909.
- [15] Cao T P, Li Y J, Shao C L, *et al.* Three-dimensional hierarchical CeO<sub>2</sub> nanowalls/TiO<sub>2</sub> nanofibers heterostructure and its high photocatalytic performance. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, 2010, **55**(1): 105–110.
- [16] LI Yue-jun, CAO Tie-ping, WANG Chang-hua, *et al.* In-situ hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic properties of SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite nanofibers. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2011, **32**(11): 822–829.
- [17] Cao T P, Li Y J, Shao C L, *et al.* Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> nanosheets/TiO<sub>2</sub> submicron fibers heterostructures: *in situ* fabrication and high visible light photocatalytic activity. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(19): 6922–6927.
- [18] YU Chang-lin, YANG Kai, YU Jimmy C, *et al.* Hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/ZnO heterojunction photocatalysts. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **6**(11): 1157–1163.
- [19] Sreethawong T, Suzuki Y, Yoshikawa S. Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous TiO<sub>2</sub> supported NiO photocatalyst prepared by single-step Sol-Gel process with surfactant template. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005, **30**(10): 1053–1062.
- [20] Kovalenko A A, Baranov A N, Panin G N. Synthesis of ZnO/NiO nanocomposites from ethanol solutions. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2008, **53**(10): 1546–1551.
- [21] Aslani A, Arefi M R, Babapoor A, *et al.* Solvothermal synthesis, characterization and optical properties of ZnO, ZnO-MgO and ZnO-NiO, mixed oxide nanoparticles. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(11): 4885–4889.
- [22] ZHU Yan-Juan, DENG Shu-Hua, YI Shuang-Ping, *et al.* Preparation of NiO/SiO<sub>2</sub> composite catalysts by hydrothermal methods and its application to carbon nanotubes synthesis. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, **18**(6): 1267–1272.
- [23] RAN Zhi-Jin, BAI Li-feng, WEI Zhi-qiang, *et al.* Preparation of NiO nanopowder by confined arc plasma. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, **39**(3): 484–487.
- [24] JING Li-qiang, ZHENG Ying-guang, XU Zi-li, *et al.* Electronic paramagnetic resonance characteristics of ZnO ultrafine particles and their photocatalytic performance. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2001, **22**(11): 1885–1888.
- [25] LIU Shou-xin, LIU Hong. Basic and Application of Photocatalytic and Photoelectrocatalytic. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [26] DENG Qian, Li Ming, Cai Qing, *et al.* Preparation of rare earth/titanium dioxide catalysts and photocatalytic elimination of gaseous pollutant. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2011, **29**(2): 170–177.