

# ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合纳米粒子的制备及其特性研究

高 娴<sup>1</sup>, 贾慧民<sup>1</sup>, 方 铉<sup>1</sup>, 刘 鹤<sup>1</sup>, 唐吉龙<sup>1</sup>, 房 丹<sup>1</sup>, 王双鹏<sup>2</sup>, 赵海峰<sup>2</sup>, 李金华<sup>1</sup>, 方 芳<sup>1</sup>, 楚学影<sup>1</sup>,  
王 菲<sup>1</sup>, 王晓华<sup>1</sup>, 徐 莉<sup>1</sup>, 马晓辉<sup>1</sup>, 魏志鹏<sup>1</sup>

(1. 长春理工大学 高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022;  
2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

**摘要:** 利用水热法制备了 ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米复合粒子。用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、光致发光光谱(PL)对退火前后的 ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子进行表征。研究结果表明, 退火后的 ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米复合粒子表现出更好的形貌和晶体质量, 主要由六角纤锌矿结构的 ZnO 和立方结构的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 构成。PL 光谱显示, 退火后 ZnO 近带边的发光强度明显降低, 这是由于 ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 形成了型能带结构实现了光生载流子分离的结果。对其光催化特性也进行了研究, 光照时间为 3 h, 退火后的 ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米复合粒子表现出更优秀的光催化活性, 降解甲基橙的效率可达 50.48%。另外, 还对其磁性进行了研究, 室温条件下, 纳米复合粒子表现为顺磁性, 而经过退火处理后表现出铁磁性。因此 ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米复合粒子经退火后具备磁性光催化剂性能, 有一定的发展前景。

**关键词:** ZnO; ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 纳米复合结构; 光催化特性

中图分类号: O472.3 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2015)07-2110-06

## Growth and properties of ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles

Gao Xian<sup>1</sup>, Jia Huimin<sup>1</sup>, Fang Xuan<sup>1</sup>, Liu He<sup>1</sup>, Tang Jilong<sup>1</sup>, Fang Dan<sup>1</sup>, Wang Shuangpeng<sup>2</sup>, Zhao Haifeng<sup>2</sup>,  
Li Jinhua<sup>1</sup>, Fang Fang<sup>1</sup>, Chu Xueying<sup>1</sup>, Wang Fei<sup>1</sup>, Wang Xiaohua<sup>1</sup>, Xu Li<sup>1</sup>, Ma Xiaohui<sup>1</sup>, Wei Zhipeng<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser of Changchun University of Science and Technology,  
Changchun 130022, China;

2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

**Abstract:** ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were synthesized by hydrothermal and annealed method. X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM) and photoluminescence(PL) spectroscopy were used to characterize the synthesized and annealed ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. The results indicate that the synthesized nanoparticles are mainly composed of hexagon wurtzite ZnO and cubic ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and the crystal quality is improved by annealing treatment. It is observed that the intrinsic photoluminescence attributed to the recombination of photogenerated carriers of ZnO was obviously weakened after annealing process, which confirms that a ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterojunction was formed which could improve the separation of photogenerated carriers. Photocatalytic test's results show the photocatalytic activity of the

收稿日期: 2014-11-15; 修 订 日期: 2014-12-19

基金项目: 国家自然科学基金(61076039, 61204065, 61205193, 61307045); 高等学校博士学科点专项科研基金(20112216120005);

吉林省科技发展计划(20121816, 20120116); 高功率半导体激光国家重点实验室基金(9140C310101120C031115)

作者简介: 高娴(1986-), 女, 博士生, 主要从事半导体光电材料及其发光特性方面的研究。Email:gaoxian1@126.com

导师简介: 魏志鹏(1978-), 男, 副教授, 主要从事光电子材料与器件方面的研究。Email:zhipengwei@gmail.com

通讯作者: 方铉(1983-), 男, 讲师, 博士, 主要从事半导体光电子学方面的研究。Email:fangxuan110@hotmail.com

annealed ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles is better than the synthesized, and the photocatalytic degradation ratio of MO is 50.48% under 3 hours' UV-illumination. The magnetic properties of the annealed ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were also investigated, the synthesized nanoparticles were paramagnetic at room temperature, and the annealed nanoparticles were ferromagnetic. In conclusion, the annealed ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles may have a great potential in the magnetic photocatalytic fields.

**Key words:** ZnO; ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; nanocomposites; photocatalytic property

## 0 引言

进入21世纪以来,随着工业的迅速发展,大量化石能源的不断消耗,导致了环境污染的不断加剧。半导体光电材料在环境治理方面的研究已成为热点,半导体光催化技术作为解决这一问题的有效途径之一,已被美国环保保护局列入最有产业化前景的高新环保技术之一。纳米级n型宽禁带多功能半导体材料ZnO,由于其在光电转换方面的特性,尤其是在光催化方面表现出优异的性质,越来越受到人们的重视。ZnO纳米多晶颗粒的室温激射特性<sup>[1-2]</sup>已被广泛研究。ZnO室温下禁带宽度为3.37 eV,激子束缚能为60 meV<sup>[1-3]</sup>,这些特性使得ZnO只能被紫外波段(200~400 nm)的光激发,而这些波段占太阳光的总量仅为7%。同时,由于量子尺寸效应的限制,光吸收的近带边发生蓝移,导致ZnO能吸收的波段占太阳光总量进一步减少,严重阻碍了其在未来产业化的实现。此外,在原理上如何有效地解决光生载流子的快速复合,从而进一步改善光催化的活性也成为一个重点问题。ZnO与合适的窄禁带半导体材料复合,两者形成n型能带结构,可以提高ZnO的可见光响应,抑制光生电子和空穴的快速复合,也是一种改善光催化活性的有效方法。

近年来,窄禁带半导体ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在气敏<sup>[4]</sup>、催化<sup>[5]</sup>、电磁<sup>[6-7]</sup>等方面都表现出优良的性能。禁带宽度仅为1.86 eV<sup>[8]</sup>,可见光即可激发,光化学性质稳定、无毒且造价低廉,适宜做为可见光波段的光催化剂。由于ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的价带势较低,导致其直接降解有机物的活性不高。Fu等<sup>[9]</sup>制备出ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>与石墨烯复合材料,增强了ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>对有机物的降解活性,并且可以在外加磁场的作用下很容易地将催化剂从悬浮液中分离并回收。

结合上述两种材料各自的优势和能带结构上的

特殊位置关系,ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>不但可以拓宽各自的光响应范围,而且可以形成n型能带结构<sup>[8,10]</sup>抑制光生电子和空穴的快速复合,并且可以通过施加磁场来进行回收利用。Guskos<sup>[11]</sup>等采用共沉淀法通过改变铁盐的浓度,制备得到了粉末ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,并对其进行了磁共振研究。Qian<sup>[12]</sup>等利用碳纳米球为模板制备合成了ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>空心纳米球,该复合结构具有较宽的光谱响应范围。Kuo<sup>[13]</sup>等的研究结果证明铁离子在适当浓度范围内可以合成ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>薄膜,并研究了其对乙醇的敏感性。Kaneva<sup>[14]</sup>等制备得到ZnO与ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>混合的薄膜和粉末,其中混合薄膜是通过浸涂的方式将两者混合的粉末沉积在玻璃衬底上制备得到的,并对这种混合材料在紫外光下进行光催化特性测试。

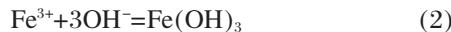
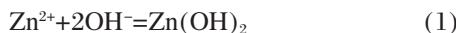
文献报道中有关不同形貌ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合结构的合成及其他特性的研究较多,而对于利用该复合结构的光催化特性在降解污染物方面的应用报道较少。有关光催化特性的少数报道并没有获得理想的结果。文中采用简单的水热法制备合成了ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合纳米粒子,并对样品进行了退火处理。研究了退火前后样品的形貌、晶体结构、发光性质的变化,并且对样品的光催化特性和磁性进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 制备方法

首先,将在电子称上称量得到的0.1M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.2M Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O药品在无水乙醇中充分溶解,紧接着加入10%的氨水,利用磁力搅拌器充分搅拌,促进金属离子充分沉淀;其次,将前驱液移入聚四氟乙烯反应釜内胆中,前驱液体积为内胆体积的80%,将内胆置于钢罩内并旋紧;最后,将反应釜置于干燥箱中,180℃恒温保持12 h。反应结束后取出反应釜,在空气中自然降温。将反应釜内胆中的溶

液经过离心获得沉淀物，将沉淀物经过清洗后置于干燥箱中 60 ℃恒温干燥 12 h；将干燥后的粉末在管式退火炉中 800℃高温退火 2 h，退火处理的样品标记为 ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-800。水热合成过程中所涉及的有关反应方程式如下：



## 1.2 表征手段

利用 XD-2/XD-3 型多晶 X 射线衍射仪(XRD)对样品的晶体成分和结构进行表征分析；利用 KYKY 型场发射-扫描电子显微镜(FSEM)观察样品的形貌；利用法国 JY 公司的 LabRam HR-800 型光谱仪获得样品的光致发光(PL)谱；利用北京普析通用仪器有限责任公司的 TU-1810DSPC 型双光束 UV-Vis 分光光度计测量甲基橙溶液的吸收谱；利用 MicroSense 公司生产的振动样品磁强计(VSM)室温下测量样品的磁滞回线。

## 1.3 光催化测试

将 2 g 样品置于圆柱形(底面直径 4 cm, 高 6 cm)石英材质的反应器中，然后取 20 mL 配制浓度为 2 mg/L 的甲基橙溶液于装有样品的反应器内。随后将该反应器放置于用于光催化特性测试的暗箱中，放置时间为 60 min，确保 ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合纳米粒子与甲基橙溶液反应充分。暗箱的构造如下所述：紫外光源装置于顶部中间位置，光源波长为 311 nm、功率为 9 W；磁力搅拌器放置在暗箱底部中间位置，实验过程中磁力搅拌器处于开启状态，促使样品与甲基橙溶液充分接触；反应器置于磁力搅拌器上，其与紫外光源的位置为 3 cm；实验开始时先打开磁力搅拌器，接着打开紫外光源，反应过程中每半个小时取反应器中上清液一次，体积为 3 mL，对采集的上清液进行紫外-可见分光光度计测试，对测试结果进行分析，研究样品的光催化活性。

物质浓度的变化会导致其对光的吸收强度发生增减，但是其吸收峰值位置不会发生移动，根据这一原理，通过测试得到的吸收谱可以表征甲基橙溶液浓度的变化，进一步反应 ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合纳米粒子的光催化活性。ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合纳米粒子对甲基

橙溶液的降解率可以用如下公式表示：

$$\text{降解率} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (6)$$

式中： $A_0$  表示初始时甲基橙溶液最大吸收波长处所对应的峰值； $A_t$  表示经  $t$  时刻紫外光照射后甲基橙溶液在同一位置所对应的峰值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合纳米粒子形貌

采用水热反应制备的样品在未退火和退火处理后的 SEM 图分别如图 1(a)、1(b)所示。图示结果表明未退火的 ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合纳米粒子粒径大小不均匀，且材料的结晶质量较差；经过退火处理后，ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合纳米粒子的结晶质量得到很好的改善，纳米粒子较为团聚，且纳米粒子的粒径增大，平均为 135 nm，这可能是在退火处理过程中由于高温导致晶粒二次生长，使得多个粒子合并在一起。

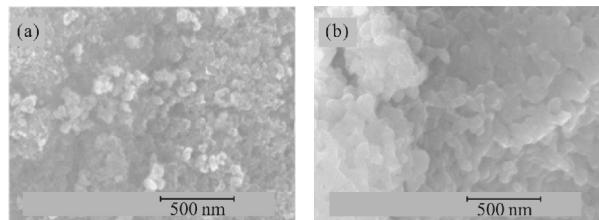


图 1 未退火、退火处理的 ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合纳米粒子 SEM

Fig.1 SEM images of the synthesized and annealed ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle

### 2.2 ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合纳米粒子的晶体成分与晶体结构

对所制备样品进行 X 射线衍射(XRD)测试，表征其晶体成分及晶体结构，测试结果如图 2 所示。

与标准 PDF 卡片对照，在未退火样品的 XRD 图谱中可以发现 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 和(440)衍射峰，ZnO(100)、(002)、(101) 和(102)衍射峰，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(024)、(104)、(110)、(113) 和(116)衍射峰；退火处理后，ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>X 射线衍射峰强度增加，峰型比较尖锐，半峰宽变窄，表明高温退火使 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的结晶质量得到明显改善；此外，退火处理后，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 和(113)衍射峰消失，ZnO(102)衍射峰强度降低，这个结果可能是因为 ZnO 与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在高温下发生相互扩散并以这种方式形成 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[15]</sup>；ZnO(100)、(002) 和(101)衍射峰在退火处理后强度有所增强，表明 ZnO

的晶体质量变好。因此,ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合纳米粒子在退火处理后主要是由立方结构的ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和六角纤锌矿结构ZnO组成,并且晶体质量得到明显改善。

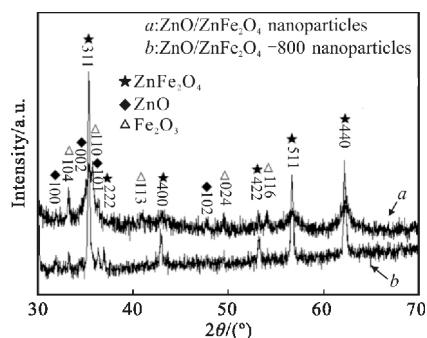


图2 未退火、退火后的ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合纳米粒子的XRD

Fig.2 XRD patterns of the synthesized and annealed ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles

### 2.3 ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合纳米粒子的光学特性

ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合纳米粒子未退火和退火处理样品的光致发光(PL)谱如图3所示,PL谱中有两处

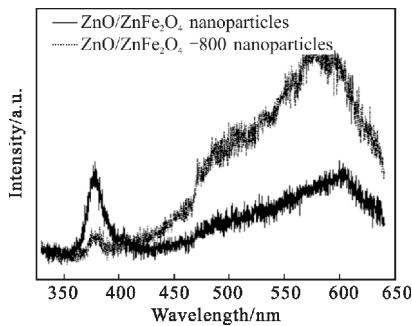


图3 未退火和退火后的ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合纳米粒子的PL

Fig.3 PL spectroscopy of the synthesized and annealed ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles

明显的发光峰:波长位于378 nm处的紫外发射峰,该发光峰是ZnO本征吸收所产生的自由载流子之间的复合发光,在经过高温退火处理后,该发光峰的强度显著降低;另一发光峰位于可见光区域,且发光峰较宽,该发光峰一方面源自于ZnO相关的缺陷的复合发光,另一方面源自于ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>带隙间的辐射复合发光。在经过高温退火处理后该发光峰强度明显增强。ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合纳米粒子的这种发光现象,通过图4所示的该材料能带结构示意图来解释。ZnO和ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>能带位置不同,在高温退火处理过程中两者表面化学键发生连接,并成功复合形成型的能带结构。从图4中可以看到:ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的价带位

置比ZnO的价带位置较高,这对ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>价带上的光生电子注入到ZnO的价带上比较有利;ZnO的导带位置比ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的导带位置较低,这可以促进ZnO中的光生空穴向ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的导带发生移动。因此,在光致发光(PL)谱中,相对于ZnO的紫外发射,ZnO与ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合后光生载流子发生分离,从而导致紫外发光强度降低,相应地,可见光区的发光强度得到增强。由此可以得到,在高温退火处理后,ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合纳米粒子的光生载流子复合机率更低,在降解有机物方面具有较好的优势。

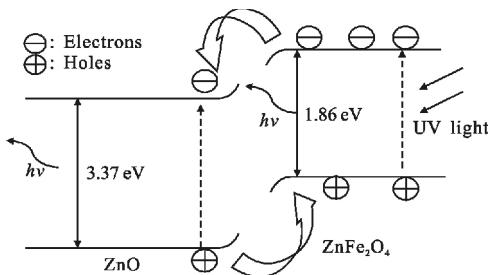


图4 ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>型能带结构示意图

Fig.4 Type- energy band structure of ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites schematic diagram

### 2.4 ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合纳米粒子光催化性质

为了比较清楚地比较两个样品对甲基橙的降解效率,通过公式(6)对两个样品不同光照时间的降解率进行分别计算。以时间为横轴,降解率为纵轴绘制曲线,结果如图5所示,图中结果清晰地显示了降解率随光照时间发生变化的情况。对该图曲线进行分析可以得出:相同光照时间条件下,ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-800复合纳米粒子样品对甲基橙溶液具有更高的降解效率,光照3 h的降解率比未退火样品的降解率高13.41%,这源于高温退火处理后使得两者接触界面的电子和空穴发生很大程度的分离;与先前制备的纯ZnO粉末<sup>[16]</sup>进行对比,ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-800对甲基橙的降解效率也有所提升。ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-800这种复合结构已很好地改善了ZnO的光催化活性,但对有机物的降解效率还没有达到较高水平,这可能由于ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO-800复合纳米粒子比较团聚,降低了其与甲基橙溶液的接触面积,从而导致降解效率较低。因此,制备出分散性较好的ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合纳米粒子会在一定程度上提高其对有机物的降解效率。

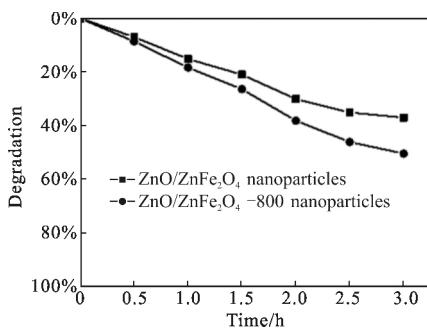


图 5 未退火和退火后的  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  光催化剂降解甲基橙的效率与时间的变化曲线

Fig.5 Photocatalytic degradation ratio versus time curve of MO by the synthesized and annealed  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles

## 2.5 $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合粒子的磁性

室温下未退火和高温退火处理后的  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  复合纳米粒子的磁滞回线如图 6 所示。从图中可以看到,  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  复合纳米粒子在室温下呈现顺磁性, 与 Xu 等<sup>[3]</sup>的报道结果一致。但是在退火处理后表现为亚铁磁性, 饱和磁化强度  $M_s$  为 0.0741 emu/g, 矫顽力  $H_c$  为 91.87 Oe。这可能是因为高温退火处理使得  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  复合纳米粒子内部的金属阳离子发生了交换, 改变了尖晶石结构四面体 A 位和八面体 B 位的阳离子分布。

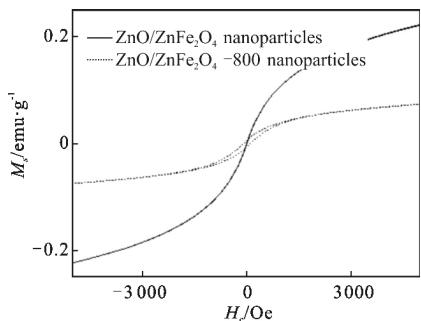


图 6 室温下未退火、退火处理的  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  复合纳米粒子的磁滞回线

Fig.6 Hysteresis loops for the synthesized and annealed  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles obtained at room temperature

## 3 结论

文中利用简单的水热法并结合高温退火的方法成功制备了  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  复合纳米粒子, 其中  $\text{ZnO}$  为六角纤锌矿结构,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  为立方尖晶石结构。研究结果表明, 退火处理后  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  复合纳米粒子的晶体质量得到改善, 粒径平均为 135 nm 左右。

光致发光谱显示退火使得  $\text{ZnO}$  的本征激子发射被强烈抑制, 表明这种异质结抑制了光生载流子的复合。对退火处理后的  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  复合纳米粒子进行光催化测试, 在光照 3 h 后的降解率可以达到 50.48%。此外, 还对样品的磁学性质进行了研究,  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  复合纳米粒子在室温下呈顺磁性, 但在退火处理后呈亚铁磁性, 饱和磁化强度  $M_s$  为 0.0741 emu/g, 矫顽力  $H_c$  为 91.87 Oe。因此, 这种退火处理后的  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  复合纳米粒子在光催化领域有很大的发展前景。

## 参考文献:

- [1] Wang Xiaofang, Xie Pingbo, Zhang Yishuai, et al. Mode space properties in stimulated emission from nanosized polycrystalline  $\text{ZnO}$  [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, 35(S3): 22–26. (in Chinese)
- [2] Ning Dan, Zhang Baoping, Liu Chengyou. Structure and optical properties of  $\text{ZnO}$  films [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2008, 37(3): 513–515. (in Chinese)
- [3] Wang Jinzhong, Li Meicheng. Properties of P-doped  $\text{ZnO}$  films RF-sputtered at different substrate temperature [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40 (8): 1490–1494. (in Chinese)
- [4] Zhang Guoying, Li Chunsheng, Cheng Fangyi, et al.  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  tubes: Synthesis and application to gas sensors with high sensitivity and low-energy consumption [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 120(2): 403–410.
- [5] Valenzuelaa M A, Boschb P, Jiménez-Becerrillc J, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148(1): 177–182.
- [6] Xu Yan, Liang Yantian, Jiang Lijuan, et al. Preparation and magnetic properties of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanotubes [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2011(2011): 1–5.
- [7] Lu Sheng, Liu Zhonge. Preparation of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  Nano-powder by low temperature method and its electromagnetic characteristics [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*,

- 2005, 33(6): 665–668. (in Chinese)
- 陆胜, 刘仲娥. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米微粉低温制备及其电磁特性 [J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(6): 665–668.
- [8] Li Xinyong, Hou Yang, Zhao Qidong, et al. Synthesis and photoinduced charge-transfer properties of a ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode [J]. *Langmuir*, 2011, 27(6): 3113–3120.
- [9] Fu Yongsheng, Wang Xin. Magnetically separable ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–graphene catalyst and its high photocatalytic performance under visible light irradiation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50(12): 7210–7218.
- [10] Seungho Cho, Ji-Wook Jang, Jungwon Kim, et al. Three-dimensional type II ZnO/ZnSe heterostructures and their visible light photocatalytic activities [J]. *Langmuir*, 2011, 27(6): 10243–10250.
- [11] Guskos N, Zolnierkiewicz G, et al. Magnetic resonance study Of ZnO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system [J]. *Rev Adv Mater Sci*, 2010, 23(2): 224–228.
- [12] Qian Haisheng, Hu Yong, Li Zhengquan, et al. ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic fluorescent bifunctional hollow nanospheres: synthesis, characterization, and their optical/magnetic properties [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(41): 17455–17459.
- [13] Kuo G –H, Paul Wang H, Hsu H H, et al. Sensing of ethanol with nanosize Fe–ZnO thin films [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2009, 2009(4): 1–3.
- [14] Kaneva N V, Dushkin C D. Tuning of the UV photocatalytic activity of ZnO using zinc ferrite (III): Powders and thin films prepared of powders [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2011, 382(1–3): 211–218.
- [15] McDonald K J, Choi Kyoung-Shin. Synthesis and photoelectrochemical properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite photoanodes for use in solar water oxidation [J]. *Chem Mater*, 2011, 23(21): 4863–4869.
- [16] Luo Tianyuan, Wei Zhipeng, Li Jinhua, et al. Synthesis and characterization of CdS/ZnO nano-composites structure and enhanced photocatalytic [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, 32(7): 680–685. (in Chinese)  
罗添元, 魏志鹏, 李金华, 等. CdS/ZnO 纳米复合结构的制备、表征及其光催化活性的改善 [J]. 发光学报, 2011, 32(7): 680–685.