

KCl 辅助溶液燃烧法制备高光催化活性的 ZnONPs

付云芝, 李琼霞, 周美双

(海南大学理学院, 海南海口 570228)

摘要:盐助溶液燃烧法是一项高效简便制备金属氧化物的方法。利用 KCl 辅助燃烧法制备高光催化活性 ZnO 纳米颗粒(ZnONPs)。燃烧合成过程中,硝酸锌作为氧化剂,乙醇胺作为燃料,葡萄糖作为模板剂,氯化钾作为助溶剂。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)和傅里叶红外线变换(FTIR)的检测,分析硝酸锌和 KCl 不同物质的量比时 ZnONPs 的性质。结果表明:硝酸锌与 KCl 物质的量比为 1:0.5 时,ZnONPs 的粒径约为 25 nm,纯度高,分散性好且光吸收能力最强;在模拟太阳光的照射下,30 min 后该催化剂对环丙沙星和氧氟沙星的降解率分别为 95.5% 和 96.9%;该催化剂经过 5 次循环催化后,光催化效率仅下降约 6%,说明该 ZnONPs 的稳定性高。

关键词:溶液燃烧法; ZnO 纳米颗粒; 光催化活性; 抗生素

中图分类号: O 643.36 **文献标志码:** A

引用格式:付云芝,李琼霞,周美双. KCl 辅助溶液燃烧法制备高光催化活性的 ZnONPs[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2020,44(3):178-184.

FU Yunzhi, LI Qionxia, ZHOU Meishuang. Preparation of ZnONPs with high photocatalytic activity by KCl assisted solution combustion method[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2020,44(3):178-184.

Preparation of ZnONPs with high photocatalytic activity by KCl assisted solution combustion method

FU Yunzhi, LI Qionxia, ZHOU Meishuang

(School of Science in Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: The salt assisted solution combustion method is an efficient and simple method to prepare metal oxides. KCl-assisted combustion was used to prepare ZnO nanoparticles (ZnONPs) with high photocatalytic activity. In the combustion synthesis process, the zinc nitrate, ethanalamine, glucose and potassium chloride were used as an oxidant, a fuel, a template agent, and a co-solvent, respectively. The properties of ZnONPs with different molar ratios of zinc nitrate and KCl were analyzed by XRD, SEM, UV-vis DRS and FTIR measurement. The results show that the ZnONPs particle size is about 25 nm with high purity, good dispersion and the strongest light absorption ability when the molar ratio of zinc nitrate to KCl is 1:0.5. After 30 minutes of simulated sunlight, the degradation rates of the catalyst to ciprofloxacin and ofloxacin are 95.5% and 96.9%, respectively. And after 5 cycles the photocatalytic efficiency of this catalyst only decreases by about 6%, which indicates that the stability of the ZnONPs is high.

Keywords: solution combustion method; ZnO nanoparticles; photocatalytic activity; antibiotics

抗生素作为一种广泛使用的药物,广泛应用于水产养殖业中,其残留对环境 and 人体的健康影响越来越大。通常处理由抗生素残留引起污水的方法只是抑制了细菌的增殖而不能有效降解抗生素^[1-3]。先进的

氧化工艺(Advanced oxidation process, AOP)是去除有毒和持久性污染物最有效的技术之一^[4-5],而半导体光催化技术作为 AOPs 中的一种新型高效的绿色技术,可以方便地将太阳能转换为化学能,为能源和

环境问题提供了一种解决方案^[6-7]。ZnO 是典型的ⅡB-ⅢA 族化合物的直接带隙宽带半导体材料,禁带宽度为 3.37 eV,通常在室温下其自由激子束缚能为 60 meV^[8-9],它具有催化效率高、成本低和环境可持续性等优点^[10-11]。ZnONPs 作为半导体光催化剂具有降解普适性,降解彻底等性能,可以将很多难降解的有机物降解成 CO₂ 和 H₂O^[12]。因此寻求高催化效率,绿色环保和操作简单的 ZnONPs 制备方法尤为重要。近年来关于制备 ZnONPs 的方法有水热合成法^[13]、化学气相沉积法^[14]、沉淀法^[15]、溶胶凝胶法^[16]和溶液燃烧法^[17]等,其中溶液燃烧法以技术简单、能耗低、时间短、产率高且可商业化生产等优点成为备受关注的半导体氧化物制备方法^[18]。在传统的溶液燃烧法中添加 KCl 可以破坏颗粒的团聚性,得到高分散的 CeO₂ 纳米颗粒^[19]。笔者引入 KCl 通过盐助溶液燃烧法制备 ZnONPs,通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)和傅里叶红外线变换(FTIR)等,分析硝酸锌和 KCl 不同物质的量比时 ZnONPs 的性质。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂:试剂均为分析纯。硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O),上海阿拉丁生化科技有限公司;葡萄糖(C₆H₁₂O₆)和氯化钾(KCl),国药集团化学试剂有限公司;乙醇胺(HOCH₂CH₂NH₂),上海麦克林生化科技有限公司;盐酸环丙沙星(CIP)和氧氟沙星(OFL),东京化学工业公司;实验用超纯水。

仪器:Nova Nano SEM 200 型场发射扫描电子显微镜,美国 FEI 公司;D & ADVANCE 型 X 射线衍射仪,德国布鲁克道尔顿公司;NICOLET380 型傅里叶红外光谱,美国热电公司;UV-3600 型紫外可见漫反射吸收光谱仪和 UV-2500PC 紫外可见分光光度计,日本岛津公司;PLS-SXE300 氙灯,北京泊菲莱科技有限公司;HK5200 超声波清洗仪,上海可导超声波仪器有限公司。

1.2 ZnONPs 的制备

称取 Zn(NO₃)₂·6H₂O : C₆H₁₂O₆ : HOCH₂CH₂NH₂ = 1 : 2 : 0.9 (物质的量比,全文同)各物质溶解在 50 mL 水中,在磁力搅拌器下搅拌 10 min,得到乳白色澄清的前驱体溶胶,将该溶胶放到加热套中加热,当温度升至 120 ℃,该溶胶中的水分开始蒸发,经过浓缩、发泡、放气和爆燃等一系列过程,约 30 min 反应完成,得到黑色泡沫状物质,将其

移至马弗炉中 500 ℃ 煅烧 2 h^[20],得到白色样品记为 0-ZnONPs。在上述前驱体溶胶中按照 Zn(NO₃)₂·6H₂O : KCl = 1 : 0.1、1 : 0.5、1 : 1 (物质的量比)加入 KCl,通过盐助溶液燃烧法得到黑色泡沫状物质,在马弗炉中 500 ℃ 煅烧 2 h,得到白色样品,用纯水和乙醇交替洗涤样品中存在 K⁺并离心洗涤 3 次,得到 ZnONPs 浓缩液,65 ℃ 下烘 6 h 后研磨,得到白色粉末样品,分别记为 0.1-ZnONPs,样品 0.5-ZnONPs,样品 1-ZnONPs。

1.3 样品表征

将反应得到的 ZnONPs 样品研磨,以 CuKα 为辐射源,管电流 20 mA,管电压 36 kV,扫描范围采用广角(2θ=20°~80°)的 X 射线衍射仪对 ZnONPs 晶型结构进行物相分析。将 ZnONPs 样品液滴滴到硅片上,放在红外灯下烤干,利用扫描电子显微镜对 ZnONPs 的表面形貌观察和分析。ZnONPs 样品与溴化钾压片,利用傅里叶红外光谱仪进行化学分析,检测波长为 440~4 000 cm⁻¹。ZnONPs 粉末利用紫外可见漫反射吸收光谱仪进行吸光度分析,波长范围为 250~800 nm。

1.4 光催化反应

取质量浓度为 40 mg/L 的 CIP 溶液 15 mL 作为测试的抗生素源,用来评价所合成的 ZnONPs 的光催化性能。采用功率为 300 W 的氙灯在模拟太阳光下作为唯一光源。称取 5 mg 的 ZnONPs 并加入到 35 mL 水中得到催化剂溶液,再将 CIP 溶液与其混合得到 50 mL 混合溶液。将混合液移置带回流的敞口石英光反应池中,暗室中搅拌 0.5 h,以达到吸附-解吸平衡。然后,将其放在光源下方(反应液体距光源 25 cm)进行光降解催化反应,反应过程每隔 5 min 取 2 mL,连续取 6 次。经离心去除催化剂后通过紫外分光光度计测量 271 nm 处吸光度。

2 结果分析

2.1 XRD 表征

图 1 为掺杂不同量 KCl 制备的 ZnONPs 的 XRD 图谱。从图 1 看出:所有样品均在 {100}、{002}、{101}、{102}、{110}、{103}、{200}、{112}、{201} 出现特征峰,而且峰形都尖锐表明样品的结晶性能好,与 PDF 标准卡号上一致,证实了是六角纤锌矿结构;加入助燃剂 KCl 的样品 0.1-ZnONPs、0.5-ZnONPs 及 1-ZnONPs 的 XRD 特征吸收峰处的半峰宽比没加助燃剂 KCl 的样品 0-ZnONPs 大,0.1-ZnONPs、0.5-ZnONPs 及 1-ZnONPs 的峰强度也比

0-ZnONPs 的弱,说明加入助燃剂 KCl 后的样品颗粒变小了,这与其 SEM 电镜相一致(图 2)。另外, XRD 图谱中未观察到其他杂质的特征峰,这证实了产物是纯 ZnONPs。根据主要特征峰 {101} 面和 {100} 面的半峰全宽(FWHM),使用 Scherrer 公式计算样品的平均晶粒粒径,结果表明,0-ZnONPs、0.1-ZnONPs、0.5-ZnONPs 和 1-ZnONPs 的平均粒径分别为 31.58、30.07、25.53、28.23 nm,因此 0.5-ZnO 的平均粒径最小。

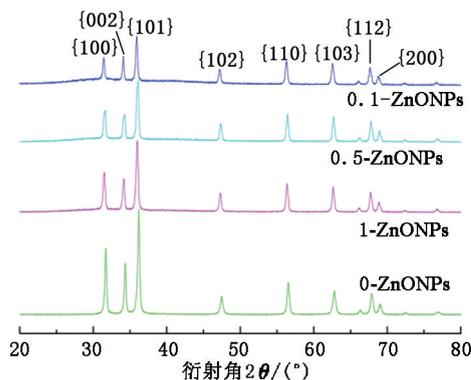


图 1 掺杂不同量 KCl 制备的 ZnONPs 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD spectra of ZnONPs prepared by doping different amounts of KCl

2.2 SEM 表征

从图 2 可以看出,助燃剂 KCl 的加入极大影响了 ZnONPs 的尺寸和形貌。在不加 KCl 的情况下,即 0-ZnONPs 样品是由粒径约为 31.58 nm 的颗粒从侧面致密粘连成大片结构的纳米片,就像颗粒的二维组装一样,这极大影响了颗粒活性位点的暴露。这是由于 $C_6H_{12}O_6$ 在碳化过程中形成的石墨片作为硬模版约束了 ZnONPs 的运动,又由于 $C_6H_{12}O_6$ 单元比较小,仅仅为 ZnONPs 的薄层保护,在脱碳过程中,由于该薄层的脱除使得 ZnONPs 间粘连见图 2(a)。当加入 KCl 时,随着其物质的量的不同,得到 3 种粒径的 ZnONPs 样品,都具有明确的六晶面结构,由图 2(b)和(c)可知,当物质的量比 $n(Zn^{2+}/KCl) < 0.5$ 时,提高了样品的分散性,但当 $n(Zn^{2+}/KCl) > 0.5$ 时,样品开始向着团聚的方向靠拢(图 2(d))。由 Scherrer 公式算出,加入 KCl 得到的样品颗粒的粒径较小,因为盐在加热时,可以加快样品的冷却速度,抑制晶体的生长,得到小颗粒样品。且 $n(Zn^{2+}/KCl) = 0.5$ 时,样品颗粒粒径最小。从图 2(e)给出的信息看,这个样品是有 Zn 和 O 这 2 个元素的组成,没有其他元素掺进来,虽然前期加了助燃剂 KCl,但通过脱碳及脱碳后的洗涤,将元素 K 和 Cl 去掉,这与 XRD 分析一致。

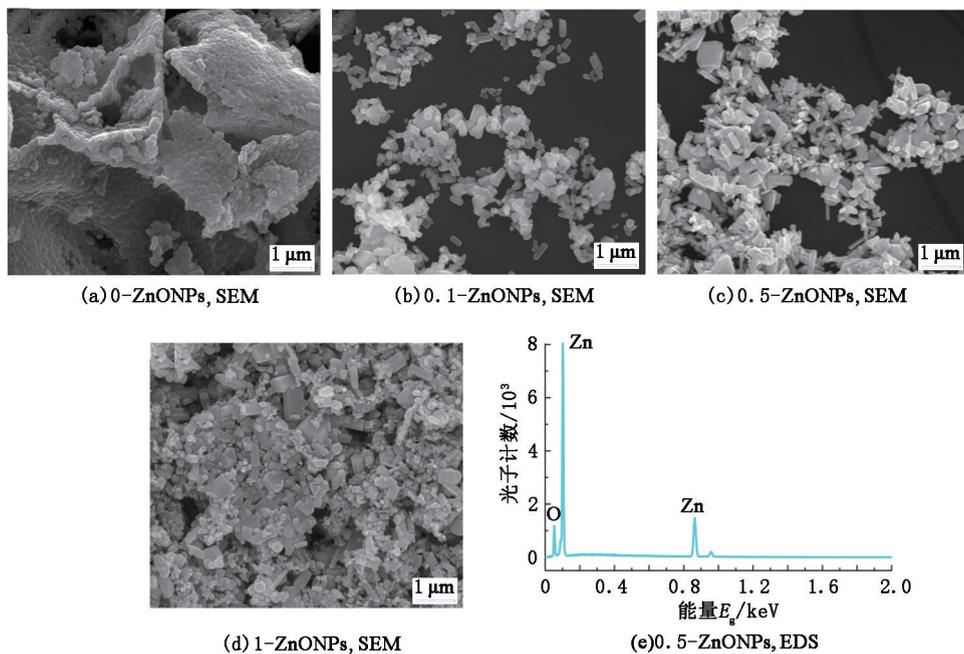


图 2 掺杂不同量 KCl 制备的 ZnONPs 的 SEM 和 EDS 图谱

Fig.2 SEM and EDS spectra of ZnONPs prepared by doping different amounts of KCl SEM spectra

2.3 FTIR 表征

图 3 描绘了掺杂不同量 KCl 制备的 ZnONPs 的 FTIR 图谱。在 $440 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 记录了所有样品的光谱。在所有的样品中, $440 \sim 550 \text{ cm}^{-1}$ 都有明显的

Zn—O 吸收峰,证实了 ZnO 的存在^[21]。不加 KCl 时得到 ZnO 的吸收峰为 445 cm^{-1} ,添加 KCl 后,氧化锌的吸收峰蓝移至 501 cm^{-1} ,可能是由于原子间作用力的变化引起的^[22]。 $3420 \sim 3445 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1620 \sim$

1640 cm^{-1} 的吸收峰可以归因于—OH 的拉伸和弯曲模式,可能是表面吸附水羟基^[23-24]。1370~1380 cm^{-1} 的峰是由于—CH₃ 的拉伸^[25],2350 cm^{-1} 观察到1个小峰,可能是燃烧过程中表面吸收了 CO₂^[26]。说明加入 KCl 后,没有引起其他官能团的增加。

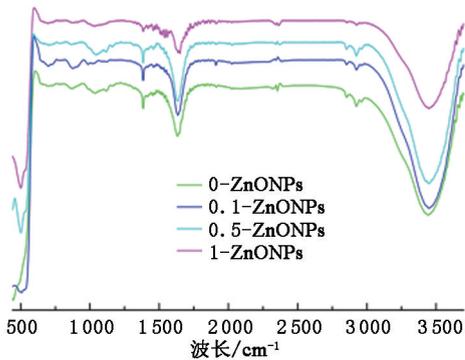
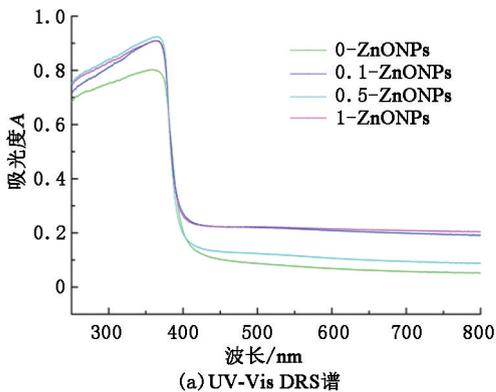


图3 掺杂不同量 KCl 制备的 ZnONPs 的 FTIR 图谱

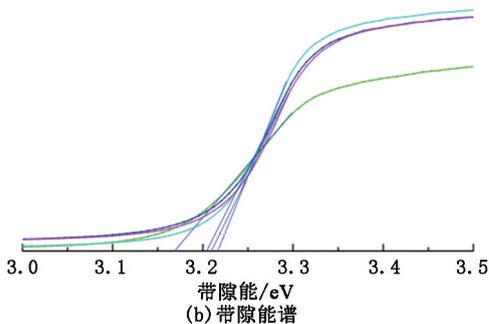
Fig.3 FTIR spectra of ZnONPs prepared by doping different amounts of KCl

2.4 UV-Vis DRS 表征

利用紫外-可见漫反射光谱 UV-Vis DRS 研究掺杂不同量 KCl 下制备的 ZnONPs 结构的光学性质,结果见图4。



(a) UV-Vis DRS 谱



(b) 带隙能谱

图4 掺杂不同量 KCl 制备的 ZnONPs 的 UV-Vis DRS
Fig.4 UV-Vis DRS and band gap energy spectra of ZnONPs prepared by doping different amounts of KCl

由图4(a)看出,4个样品在365 nm 处有明显的吸光度,通过加入 KCl,制备的 ZnONPs 的在紫外区

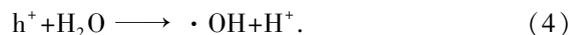
和红外区的光吸收强度明显增强,具有更加广泛的光响应区间,可以为后续的光催化过程提供更加丰富的光能,且 0.5-ZnONPs 粉末在紫外区光吸收强度最高。通过应用 Kubelka-Munk 规则进行带隙计算(图4(b)),0-ZnONPs、0.1-ZnONPs、0.5-ZnONPs 和 1-ZnONPs 粉末的带隙值分别为 3.17、3.204、3.218 和 3.209 eV。根据久保公式,有

$$\delta = \frac{4}{3} \frac{E_F}{N} \propto V^{-1} \propto \frac{1}{d^3} \quad (1)$$

式中, δ 为能级间距; E_F 为费米能级; N 为总电子数; V 为颗粒体积; d 为颗粒直径。该理论表明带隙 δ 与颗粒的体积 V 或者直径 d 的三次方成反比,粒径越小,带隙越宽。由于 0.5-ZnONPs 粉末的带隙为 3.218,比其他3种成分带隙都大,所以其粒径最小。这与 XRD 及 SEM 测试相符。

2.5 ZnONPs 光催化性能测试

ZnONPs 粉末作为高效的光催化剂降解污染物,主要是由于在能量大于或者等于禁带宽度的光照射时,光激发到纳米颗粒的表面层,纳米颗粒吸收 $E = h\lambda$ 的能量后会产生光生 $e^- - h^+$ 对, h^+ 可以与催化剂 ZnONPs 表面结合的 H₂O 或 OH⁻ 发生反应生成羟基自由基(OH·),另一方面, e^- 可能被溶解氧 O₂ 捕获生成超氧自由基·O₂⁻,该自由基对有机污染物具有强还原性,一定时间后最终氧化成二氧化碳和水。同时,产生的 O₂⁻ 会对 $e^- - h^+$ 的复合过程产生阻碍,有助于量子产率的增加,进而助推光催化反应。



OH· 与 ·O₂⁻ 具有很强的反应活性,可以直接把有机污染物氧化成 CO₂ 和 H₂O 而达到彻底矿化。

2.5.1 光催化降解实验

为评估上述不同反应条件下生成的 ZnONPs 材料的光催化活性,采用 CIP 作为模型有机污染物,在模拟太阳光的照射下进行光催化降解反应(辐照前 CIP 的初始浓度为 c_0)。得到 CIP 浓度 c 与 c_0 比值随时间的变化,结果见图5。由图5看出:在无光催化剂的空白实验下,即使在 30 min 后, c/c_0 也没有产生明显的变化;与空白实验相比,加入 ZnONPs 光催化剂后,随着辐照时间的增加, c/c_0 发生了明显的下降,说明制备得到的 ZnONPs 具有较好的光催化活性。而对于不同比例制备的 ZnONPs 对 CIP 的降解能力为:0.5-ZnONPs>1-ZnONPs>0.1-ZnONPs>0-ZnONPs,与紫外漫反射的表征结果一致。

当 $n(\text{Zn}^{2+}/\text{KCl}) = 1 : 0.5$ 时制备得到的 0.5-ZnONPs 降解 CIP 效果最好,降解率约为 95.5%。

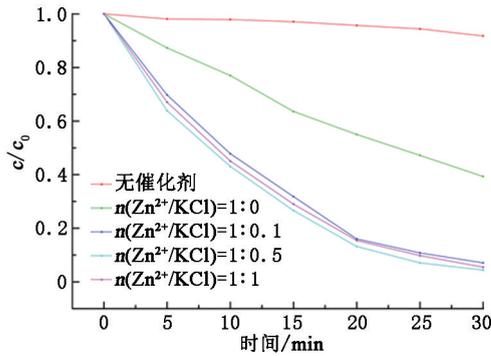


图5 不同催化剂条件下 CIP 的降解情况

Fig. 5 CIP degradation under different catalyst conditions

使用 Langmuir-Hinshelwood 公式 ($\ln c/c_0 = kt$, 其中 k 是反应速率常数) 计算了 CIP 光降解反应的速率常数。由图 6 看出,当 $n(\text{Zn}^{2+}/\text{KCl}) = 1 : 0.5$ 时降解速率最高,计算得出该样品的降解速率为 $k = 0.10679 \text{ min}^{-1}$,比 $n(\text{Zn}^{2+}/\text{KCl}) = 1 : 0$ ($k = 0.0312 \text{ min}^{-1}$) 高出 3.42 倍。说明加入 KCl 作为助溶剂时,ZnONPs 的光催化活性得到了明显的提高。

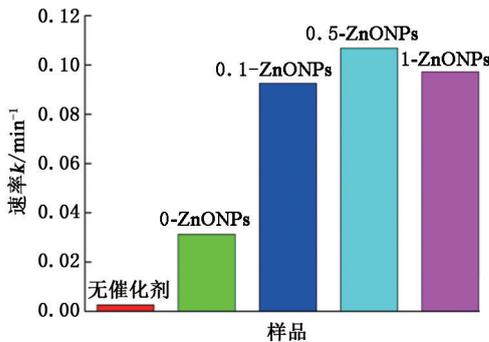


图6 不同催化剂条件下 CIP 的降解速率

Fig. 6 Degradation rate of CIP under different catalyst conditions

从其表征手段可以看出,通过加入 KCl 作为助溶剂进行溶液燃烧提高了合成的 ZnONPs 光催化活性。当添加 KCl 时,提高了 ZnONPs 的带隙值。带隙值的增加导致光激发的 $e^- - h^+$ 的氧化还原电势升高,可能在一定程度上提高了光催化剂的催化活性。另一方面,由于催化降解发生在催化剂的表面,所以当催化剂的颗粒较小、分散性能好时 e^- 与 h^+ 复合几率就越小,电荷分离效果就越好,可能也提高了催化剂的催化活性。所以,当 $n(\text{Zn}^{2+}/\text{KCl}) = 1 : 0.5$ 时为制备 ZnONPs 的最佳比例。

2.5.2 光催化重复性实验

实际应用中,光催化剂的稳定性是一个非常重

要的因素。为评价制备的 0.5-ZnONPs 的稳定性,进行光降解 CIP 的循环实验。结果见图 7。

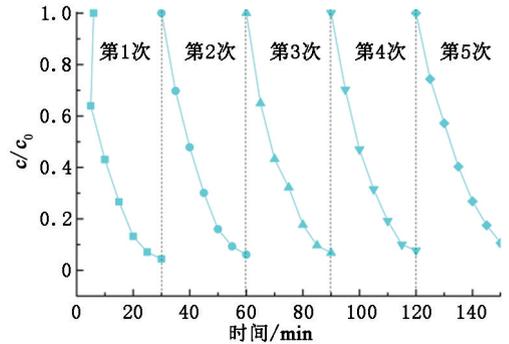


图7 0.5-ZnO 循环降解 CIP 实验

Fig. 7 Regeneration photgradation of CIP with 0.5-ZnO as catalyst

由图 7 看出,经过 5 次循环实验后,光催化效率仅下降约 6%。这说明合成纳米氧化锌催化剂的稳定性能高,且在实际应用中可以重复使用。

为了进一步说明 0.5-ZnONPs 光催化活性,进行氧氟沙星降解实验,结果见图 8。在光催条件与光催化主体实验相同情况下,30 min 内氧氟沙星降解了 96.9%,这高降解率说明了 0.5-ZnONPs 在降解各种有机污染物方面具有很大的应用价值。

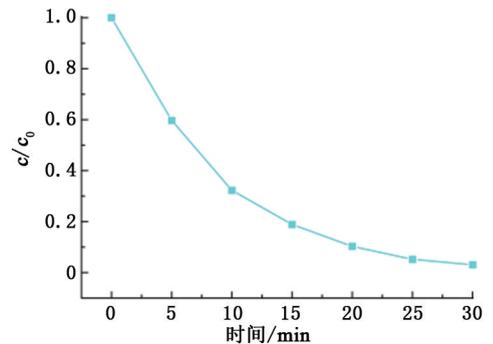


图8 0.5-ZnO 降解氧氟沙星

Fig. 8 CIP degradation under 0.5-ZnO

3 结束语

通过 KCl 辅助溶液燃烧合成法制备的 ZnONPs 光催化活性高,对环丙沙星、氧氟沙星等有机污染物都具有较高的降解性。当 Zn^{2+} 和 KCl 的物质的量比为 1 : 0.5 时,光催化性能最好,且经循环实验证实了该样品的稳定性能好,可在实际应用中使用的。

参考文献:

[1] WANG Kai, ZHANG Gaoke, LI Jun, et al. 0D/2D z-scheme heterojunctions of bismuth tantalate quantum dots/ultrathin g-C₃N₄ nanosheets for highly efficient visi-

- ble light photocatalytic degradation of antibiotics [J]. *ACS Applied Mater & Interfaces*, 2017, 9(50):43704-43715.
- [2] 吴迎,冯鹏雅,李荣,等. 环境抗生素污染的微生物修复进展[J]. *生物工程学报*, 2019, 35(11):1-18.
WU Ying, FENG Pengya, LI Rong, et al. Progress in microbial remediation of environmental antibiotic contamination [J]. *Chinese Journal of Bioengineering*, 2019, 35(11):1-18.
- [3] JI Bo, ZHANG Jixiang, ZHANG Cheng, et al. Vertically aligned ZnO@ZnS nanorod chip with improved photocatalytic activity for antibiotics degradation[J]. *ACS Applied Nano Mater*, 2018, 1(2):793-799.
- [4] PETRONELLA F, FANIZZA E, MASCOLO G, et al. Photocatalytic activity of nanocomposite catalyst films based on nanocrystalline metal/semiconductors [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(24):12033-12040.
- [5] GIMENEZ J, BAYARRI B, GONZALEZ O, et al. Advanced oxidation processes at laboratory scale: environmental and economic impacts [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(12):3188-3196.
- [6] MU Jingbo, SHAO Changlu, GUO Zhengcai, et al. High photocatalytic activity of ZnO-carbon nanofiber heteroarchitectures[J]. *ACS Applied Mater & Interfaces*, 2011, 3(2):590-596.
- [7] 刘倩,郑经堂,刘萌萌,等. 可见光响应复合高效光催化剂的制备及应用[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2013, 37(2):158-164.
LIU Qian, ZHENG Jingtang, LIU Mengmeng, et al. Preparation and application of a high efficient composite photocatalyst of visible light activity [J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2013, 37(2):158-164.
- [8] PROMDET P, QUESADA-CABRERE R, Sathasivam S, et al. High defect nanoscale ZnO films with polar facets for enhanced photocatalytic performance [J]. *ACS Applied Nano Mater*, 2019, 2(5):2881-2889.
- [9] XIANG Di, QU Fengyu, CHEN Xiang, et al. Synthesis of porous ZnO nanospheres for gas sensor and photocatalysis [J]. *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 2014, 69:370-377.
- [10] CHEN Daimei, WANG Zhihong, REN Tiezhen, et al. Influence of defects on the photocatalytic activity of ZnO [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(28):15300-15307.
- [11] 周小岩,韩治德,李传勇,等. 硅衬底对纳米 ZnO/p-Si 异质结酒精敏感性性能的影响[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2012, 36(5):179-183.
ZHOU Xiaoyan, HAN Zhide, LI Chuanyong, et al. Effect of Si substrate on ethanol gas sensing of nanometer ZnO/p-Si heterojunction [J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2012, 36(5):179-183.
- [12] 郭小峰,罗义勇,王丽影,等. 氧化锌纳米线的制备及其光催化性能探究[J]. *应用化工*, 2019, 48(9):2150-2152.
GUO Xiaofeng, LUO Yiyong, WANG Liying, et al. Preparation of zinc oxide nanowires and their photocatalytic properties [J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(9):2150-2152.
- [13] XU Xiaobin, WU Min, ASORO M, et al. One-step hydrothermal synthesis of comb-like ZnO nanostructures [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(9):4829-4833.
- [14] BEKERMANN D, GASPAROTTO A, BARRECA D, et al. Highly oriented ZnO nanorod arrays by a novel plasma chemical vapor deposition process [J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(4):2011-2018.
- [15] ZHOU Caijin, WANG Yujun, DU Le, et al. Precipitation preparation of high surface area and porous nanosized ZnO by continuous gas-based impinging streams in unconfined space [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(46):11943-11949.
- [16] WEN Xinbo, FANG Shaomao, XU Yucheng, et al. Enhanced electron transportation by dye doping in very low-temperature (< 130°C-processed sol-gel ZnO toward flexible organic solar cells [J]. *ACS Applied Mater & Interfaces*, 2019, 11(37):34151-34157.
- [17] ZHAO Junfeng, HAN Zhida, LU Hongbin, et al. Synthesis and photoluminescence properties of ZnO powder by solution combustion method [J]. *Journal of Materials Science: Mater-Electron*, 2011, 22:1361-1365.
- [18] 周宇,贾涵月,李冬霞,等. 溶液燃烧法合成 Cr³⁺掺杂 LaBO₃ 粉体的研究[J]. *精细石油化工*, 2018, 35(1):9-12.
ZHOU Yu, JIA Hanyue, LI Dongxia, et al. Research on preparation of Cr³⁺ doped LaBO₃ powder by solution combustion method [J]. *Speciality Petrochemicals*, 2018, 35(1):9-12.
- [19] 陈伟凡,李凤生,于吉义,等. 盐助溶液燃烧法制备高比表面氧化铈纳米粉体[J]. *中国稀土学报*, 2006, 24(4):408-413.
CHEN Weifan, LI Fengsheng, YU Jiyi, et al. Salt-assisted combustion synthesis of high surface area ceria nanopowders via an ethylene glycol-nitrate combustion

- process [J]. *Journal of the Chinese Rare Earthsociety*, 2006,24(4):408-413.
- [20] 李家科,刘欣,程凯,等. 点燃温度对溶液燃烧合成 BiVO_4 超细粉体及其光催化性能的影响[J]. *陶瓷学报*,2016,37(1):76-80.
LI Jiak, LIU Xin, CHENG Kai, et al. Effect of igniting temperature on ultrafine BiVO_4 synthesized by solution combustion method and its photocatalytic performance [J]. *Journal of Ceramics*, 2016,37(1):76-80.
- [21] ZAHIRI M, AFARANI M S, ARABI A M, et al. Combustion synthesis of ZnO/ZnS nanocomposite phosphors [J]. *Journal of Fluorescence*, 2019,29:1227-1239.
- [22] 林生岭,朱炜锋,陈传祥,等. 盐助溶液燃烧法提高 LaCoO_3 的光催化活性[J]. *化学研究与应用*,2009,21(4):525-527.
LIN Shengling, ZHU Weifeng, CHEN Chuanxiang, et al. Enhancing the photocatalytic of LaCoO_3 by salt-assisted combustion synthesis [J]. *Chemical Research Application*, 2009,21(4):525-527.
- [23] GU Feng, WANG Shufen, LU Mengkai, et al. Structure evaluation and highly enhanced luminescence of Dy^{3+} -doped ZnO nanocrystals by Li^+ doping via combustion method [J]. *Langmuir*, 2004,20(9):3528-3531.
- [24] ZHANG Liwu, CHENG Hanyan, ZONG Ruilong, et al. Photocorrosion suppression of ZnO nanoparticles via hybridization with graphite-like carbon and enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009,113(6):2368-2374.
- [25] PRIYANKA, SRIVASTAVA V C. Photocatalytic oxidation of dye bearing wastewater by iron doped zinc oxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013,52(50):17790-17799.
- [26] POTTI P R, SRIVASTAVA V C. Comparative studies on structural, optical, and textural properties of combustion derived ZnO prepared using various fuels and their photocatalytic activity [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(23):7948-7956.

(编辑 刘为清)