第 49 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 3
2021 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200296

超声雾化辅助微波法合成氧化锌纳米颗粒及其光催化性能

林　青，李玲玲，王　威，张小娟，郝凌云

(金陵科技学院材料工程学院，南京 211169)

摘　要：氧化锌(ZnO)具有宽带隙、高光催化效率和稳定的化学性质，已成为处理水体中有机污染物的常用材料。采用超声雾化辅助微波法成功合成了 ZnO 纳米颗粒，XRD 图谱和 TEM 照片表明超声雾化抑制了 ZnO 结晶，其结构为无序状，得到的 ZnO 纳米颗粒为非晶态。非晶态 ZnO 纳米颗粒紫外最强吸收峰为 300 nm，紫外吸收边发生红移，禁带宽度降至 3.17 eV，紫外吸收率高于晶态 ZnO 颗粒，光催化活性显著提高，对 Rhodamine B 催化降解效率较晶态 ZnO 颗粒高出 37%。超声雾化辅助微波法是一种低温、低能耗合成非晶态 ZnO 纳米颗粒的方法，合成的 ZnO 纳米颗粒光催化活性高，但其光催化效率随催化循环次数增加而降低，其分散性和稳定性有待进一步改善。

关键词：氧化锌；非晶态；超声雾化；光催化
中图分类号：TB34　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)03–0544–07
网络出版时间：2021–01–21



Photocatalytic Performance of Zinc Oxide Nanoparticles Synthesized by Ultrasonic Atomization-Assisted Microwave Method

LIN Qing, *LI Lingling*, *WANG Wei*, *ZHANG Xiaojuan*, *HAO Lingyun*
(School of Materials Engineering, Jinling Institute of Technology, Nanjing 211169, China)

Abstract: Zinc oxide (ZnO) is widely used as a photocatalyst in the treatment of organic pollutants in wastewater due to its wide bandgap, high photocatalytic efficiency, and stable chemical properties. Based on the results by X-ray diffraction and transmission electric microscopy, synthesized ZnO remains a highly disordered structure because the crystallization of ZnO is suppressed by ultrasonic atomization. Amorphous ZnO nanoparticles were synthesized by a ultrasonic atomization-assisted microwave sintering method. Amorphous ZnO nanoparticles with a highly disordered structure enhance the absorption at a wavelength of 300 nm. The UV absorption of amorphous ZnO nanoparticles shifts to the lower energy side and is greater than that of crystal ZnO nanoparticles. The forbidden bandwidth of amorphous ZnO nanoparticles reduces to 3.17 eV. The photocatalytic efficiency of amorphous ZnO nanoparticles is improved, and the photocatalytic degradation efficiency of amorphous ZnO nanoparticles on Rhodamine B (RB) is 37% greater than that of crystal ZnO nanoparticles. Ultrasonic atomization-assisted microwave sintering method could be an effective method for preparing amorphous ZnO nanoparticles at a low temperature and a low energy consumption. Amorphous ZnO nanoparticles are a highly efficient photocatalyst. However, since the photocatalytic efficiency of amorphous ZnO nanoparticles could decrease with increasing the catalytic cycles, the stability and dispersion of amorphous ZnO nanoparticles should be thus further improved.

Keywords: zinc oxide; amorphous; ultrasonic atomization; photocatalysis

纤锌矿氧化锌(ZnO)的禁带宽度为 3.37 eV，激子活化能高达 60 meV，是一种优异的宽禁带直接带隙 II-VI 族半导体材料[1]。这些物理特性赋予了 ZnO 优异的热稳定、抗辐射、可见光透明等性能[2]。此外，ZnO 因其来源丰富、价格低廉、无毒等特点而广泛应用于光电器件[3]、传感器[4]、生物器件[5]和光

收稿日期：2020–04–25。　修订日期：2020–05–15。
基金项目：国家自然科学基金青年基金(61804069)；江苏省自然科学基金面上项目(BK20191112)；江苏省高校优秀中青年教师和校长境外研修计划(2019 年度)。
第一作者：林　青(1983—)，男，博士，副教授。
通信作者：郝凌云(1966—)，女，博士，教授。

Received date: 2020–04–25.　**Revised date:** 2020–05–15.
First author: LIN Qing (1983–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: lnqing@jit.edu.cn
Correspondent author: HAO Lingyun (1966–), female, Ph. D., Professor.
E-mail: hly@jit.edu.cn

催化剂[6]中，尤其是在光催化处理水污染领域[7]，已成为一种绿色环保材料。

纺织行业中，洗涤织物表面残留染料将产生大量废水[7]，染料具有复杂的芳香胺结构，自然条件下难以降解，常规处理也不易氧化[8]。因染料及其分解产物(如萘、联苯胺和其他芳香化合物)易被皮肤吸收[9−10]，进而在体内扩散，极易引起人体病变和诱发各种疾病[11−12]，造成巨大危害。印染废水的处理技术多样、发展迅猛，光催化技术处理印染废水中有机污染备受青睐[13]。这归因于光催化处理印染废水具有低能耗、效率高、设备简单、无二次污染、易操作等优势，尤其适合低浓度印染废水的处理。光催化材料(如 ZnO、TiO_2 等)吸收太阳光能将有机染料催化分解成水、二氧化碳或其它毒性较小的有机物，能彻底破坏致病、致癌有机物的结构，避免其潜在的危害，达到净化水质的目的[14]。

随着光催化技术在水污染处理中的广泛应用，本研究着力探索通过 ZnO 的可控合成来提高其光催化性能[13]，此过程中运用到多种方法[15]，如水热法、溶胶–凝胶法、化学气相沉积法、磁控溅射法等。对比所需设备的复杂性、成本和品质，这些技术各有利弊。此外，通过合成不同形态和形貌纳米 ZnO 来改善光催化性能[16]，如棒状、线状、带状、管状、空心球形等，纳米结构可提供较大的比表面积，从而能催化分解更多有机分子[16]。另外，还可通过调控 ZnO 晶粒尺寸来提高其光催化性能，因为非晶态半导体具有更高的电子迁移率[17]，但普通的合成方法很难得到细小的 ZnO 晶粒或非晶态 ZnO 纳米颗粒。超声雾化器是一种常用的实验装置，可利用超声波将液体形成微细雾滴，雾粒大小均匀，尺寸可控，每颗雾粒均为独立的反应器，形成可控的反应界面，可用于对内部结构和晶粒生长的控制[18]。微波加热可直接作用雾粒内分子，加热均匀，与微波水热法结合有望制备特殊晶型或结构的 ZnO。

本工作利用超声雾化辅助微波水热法合成特殊形态的 ZnO，进而提升其光催化性能。

1　实验

1.1　样品制备

以分析纯硝酸锌($Zn(NO_3)_2$)、氢氧化钠(NaOH)和三甲基十六烷基溴化铵(CTAB)为原料。首先配制 0.05 mol/L $Zn(NO_3)_2$ 溶液，再添加 10.0 g/L 的 CTAB，即为锌离子溶液。将 100 mL 锌离子溶液缓慢滴加到 100 mL、0.10 mol/L NaOH 溶液中，得到混合溶液 A；采用超声雾化装置(HQ-UH812L，Haoqi，China)将锌离子溶液雾化，并输送至盛有 100 mL、0.10 mol/L NaOH 溶液的密闭反应器中，持续搅拌使雾化锌离子雾粒与 NaOH 溶液混合，直至体积达到 200 mL，即为混合溶液 B。再将混合溶液 A 和 B 分别在微波反应器(功率 80 W，G80F，Gelanz，China)中加热 2 min，溶液温度不高于 80 ℃，冷却至室温，往复 5 次。最后离心洗涤 3 次，60 ℃条件下干燥，分别命名为 ZnO–MH 和 ZnO–UA。

1.2　样品表征

用 ARL X'TRA 型 X 射线衍射仪对样品进行晶相分析，测试条件：铜靶, 扫描速率 10 (°)/min。用 Nexus 670 型 Fourier 变换红外光谱仪分析样品中的官能团，测试条件：分辨率 2 cm^{-1}，扫描次数 32 次。用 Su8010 型场发射扫描电子显微镜表征样品形貌。将样品超声分散于乙醇中，滴加在碳网格中，干燥后，用 CM200 型透射电子显微镜观察样品形貌，加速电压为 160 kV，并对选区进行电子衍射(SAED)分析。用 Evolution 500 型紫外–可见吸收光谱测试样品的紫外–可见吸收光谱。用 F-7000 型荧光光谱仪测试样品的光致发光谱，激发波长为 350 nm。

1.3　光催化性能测试

采用罗丹明 B (RB)模拟印染废水，以无光催化剂的纯 RB 溶液为参照样，在黑暗处暗吸附 30 min 后，使其达到吸附平衡，再采用氙灯(300 W)照射下评价粉体光催化降解溶液中 RB (20 mg/L)的能力，RB 溶液体积与粉体质量比为 100 mL/g。用 TU–1901 型紫外–可见分光光度计测定溶液中 RB 的含量，绘制降解曲线。照射 60 min 为 1 次测试循环，每次测试循环结束，对光催化剂进行离心分离、干燥后，再重新测试，反复 6 次循环测试，绘制其循环催化降解曲线。

2　结果与讨论

2.1　XRD 分析

图 1 为 ZnO–MH 和 ZnO–UA 的 XRD 谱。由图 1 可见，普通微波水热法制备的 ZnO–MH 结晶性较高，有 7 个强衍射峰，2θ 为 31.86°、34.68°和 36.46°的衍射峰分别对应于六方纤锌矿 ZnO 的(100)、(002)和(101)晶面[7]。但 ZnO–UA 样品的 XRD 谱没有明显的衍射峰，这表明通过超声雾化抑制了 ZnO 结晶，其结构依然保持高度无序状，合成的 ZnO–UA 为非晶态 ZnO[19]。因此，当 CTAB 浓度为 10.0 g/L 时，采用超声雾化辅助微波法可以制备得到非晶态

ZnO 纳米颗粒。

2.2　FTIR 分析

图 2 为 ZnO–MH 和 ZnO–UA 的 FTIR 光谱。由图 2 可见，3 450、1 640 cm^{-1} 和 1 385 cm^{-1} 均为样品表面化学吸附水中羟基的特征吸收峰。ZnO–MH 中 Zn–O 键的特征吸收峰出现在 463 cm^{-1} 处，560 cm^{-1} 为 ZnO_4 基团的振动吸收峰[20]。而 ZnO–UA 中仅在 463 cm^{-1} 处出现了 Zn–O 的特征吸收峰，未出现 ZnO_4 基团的振动吸收峰[21]。

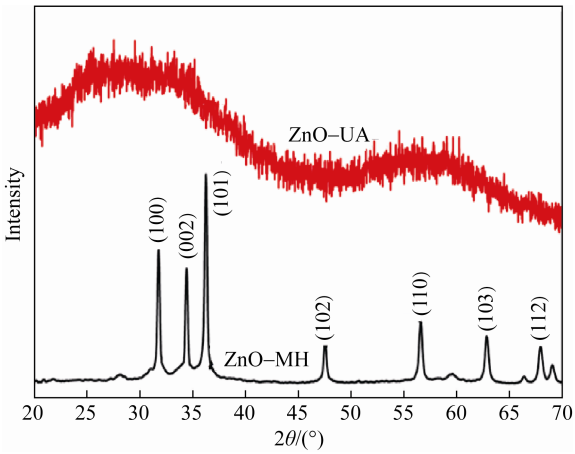


图 1　ZnO–MH 和 ZnO–UA 的 XRD 谱
Fig. 1　XRD patterns of ZnO–MH and ZnO–UA

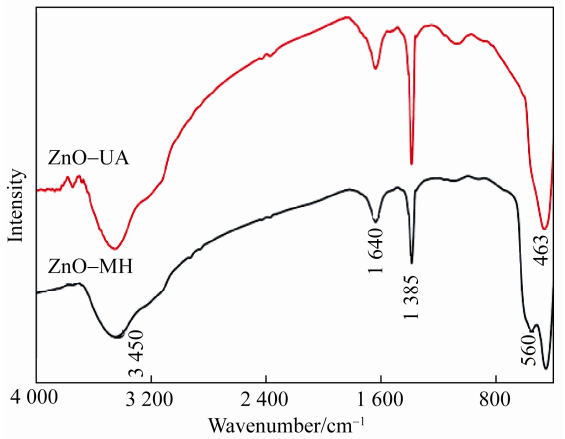


图 2　ZnO–MH 和 ZnO–UA 的 FTIR 光谱
Fig. 2　FTIR spectra of ZnO–MH and ZnO–UA

2.3　SEM 和 TEM 照片

ZnO–MH 和 ZnO–UA 的 SEM 照片如图 3 所示。ZnO–MH 和 ZnO–UA 颗粒表面均不规则，未有特征晶面暴露，有团聚现象，颗粒尺度为微米级，ZnO–MH 颗粒中晶粒较大，而 ZnO–UA 颗粒由更细小的纳米晶粒堆积而成，近似球型。因此，超声雾化辅助水热法优先形成微球形非晶 ZnO 纳米颗粒。

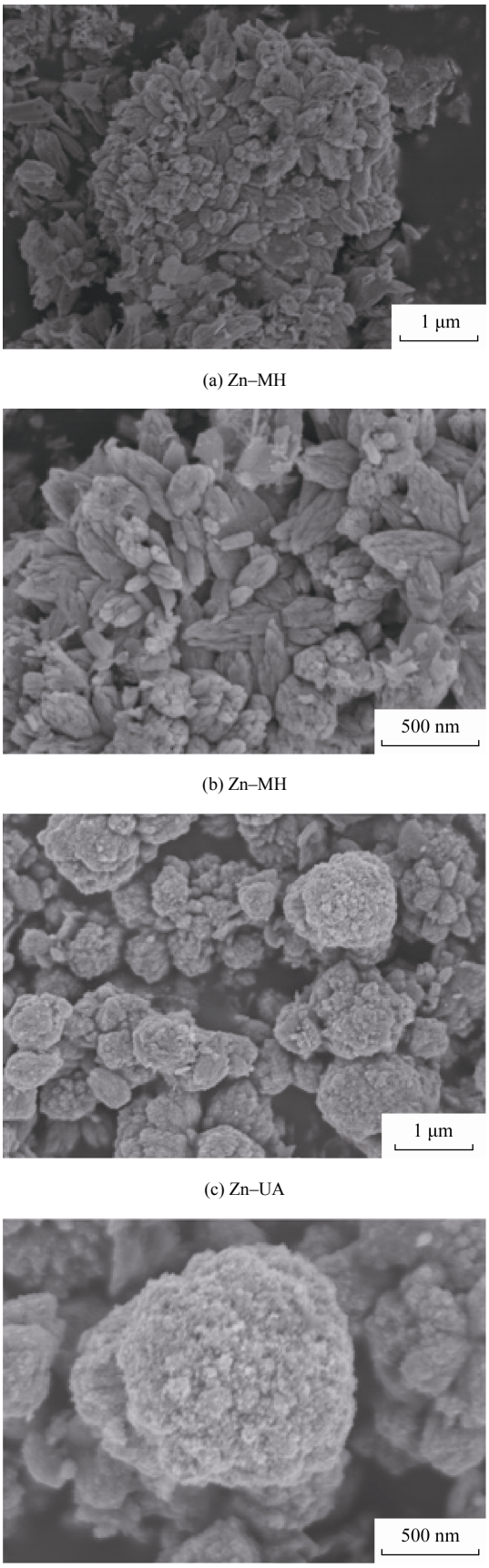
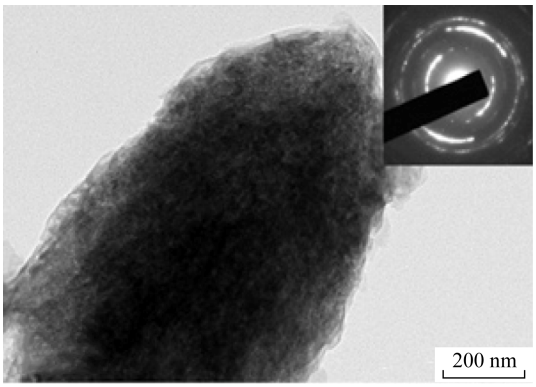
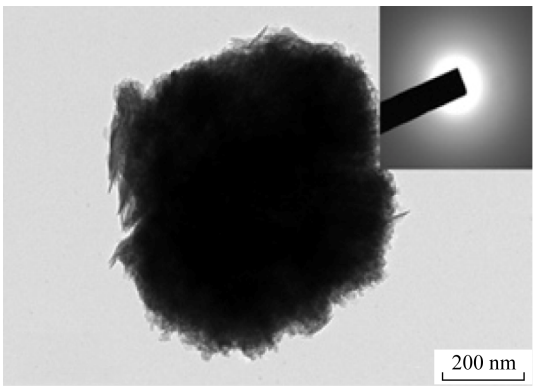


图 3　ZnO–MH 和 ZnO–UA 的 SEM 照片
Fig. 3　SEM micrograph of ZnO–MH and ZnO–UA

ZnO–MH 和 ZnO–UA 的 TEM 照片和 SAED 图如图 4 所示。ZnO–MH 颗粒呈现尖锥状，ZnO–UA 颗粒近似球形，与 SEM 照片结果(图 4)相一致。ZnO–MH 的选区电子衍射图为明显的同心衍射环，为典型的多晶衍射花样[22]，衍射环由内到外分别对应如 XRD 谱(图 1)中的(100)、(002)和(101)晶面。ZnO–UA 电子衍射图仅呈现出尖锐而明亮的点，无衍射环，再次表明 ZnO–UA 为非晶态结构[17]，这与 XRD 谱结果相一致。



(a) ZnO–MH



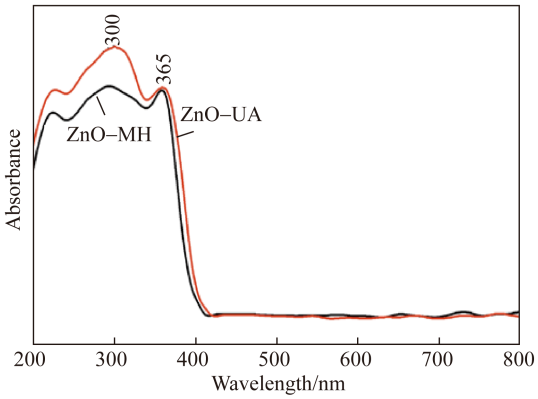
(b) ZnO–UA

图 4　ZnO–MH 和 ZnO–UA TEM 照片和 SAED 图

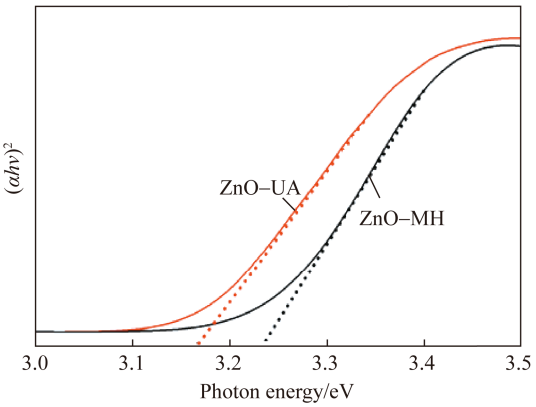
Fig. 4　TEM micrograph and selected area electron diffraction (SAED) pattern of ZnO–MH and ZnO–UA

2.4　紫外–可见吸收光谱

图 5 为 ZnO–MH 和 ZnO–UA 的紫外–可见吸收光谱。由图 5 可见，ZnO–MH 和 ZnO–UA 在 200~400 nm 的紫外区域处强吸收，这属于 ZnO 的本征禁带吸收，是由于电子从价带转移到导带上造成的，ZnO–MH 的最大吸收峰位在 365 nm 处[20]，而 ZnO–UA 最大吸收峰在 300 nm 处，ZnO–UA 对紫外的吸收能力明显强于 ZnO–MH，并且 ZnO–UA 吸收边缘发生了红移。样品 2 在可见光区域吸收值相对较低，表明两者可见光透明。通过 Kubelka–Munk 算法计算 ZnO–MH 和 ZnO–UA 的带隙分别为 3.24 eV 和 3.17 eV。ZnO–UA 的低能带隙和红移表明其具有较强的光吸收能力。



(a) UV-Vis absorption spectra



(b) $(\alpha h\nu)^2$ versus the photon energy

图 5　ZnO–MH 和 ZnO–UA 的紫外–可见吸收光谱

Fig. 5　UV–Vis absorption spectra of ZnO–MH and ZnO–UA

2.5　光致发光光谱

ZnO–MH 和 ZnO–UA 的光致发光光谱如图 6 所示。ZnO 的光致发光一般可分为近带边(NBE)紫外发光和深能级发射(DLE)，385 nm 处为晶态 ZnO 的近带边紫外发光[7]，但由于 ZnO–MH 存在缺陷，ZnO–UA 结构呈无序状，两者近带边紫外发光峰被淬灭，并红移至 405 nm。可见光区域峰为深能级缺陷引起的发射，与 ZnO–MH 相比，ZnO–UA 表现出较高的 V_{Zn} 蓝色发射(475 nm)、O 缺陷相关绿色(~530 nm)和黄色(~570 nm)发射强度[23]。ZnO–MH 和 ZnO–UA 的 I_{DLE}/I_{NBE} 分别为 4.5 和 5.9，这表明 ZnO–UA 的无序结构更有利于深能级发射，有利于捕获光子(图 5)，产生更多的光生电子–空穴对，有利于光催化效率[23]。

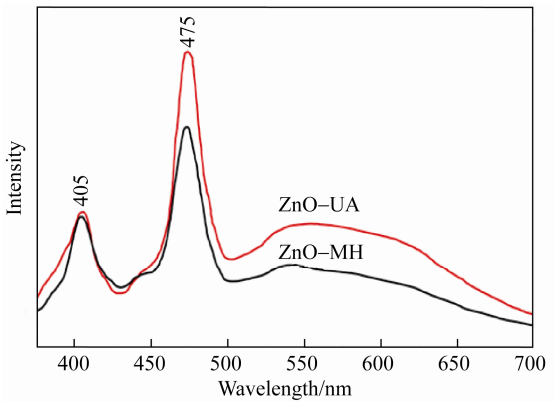
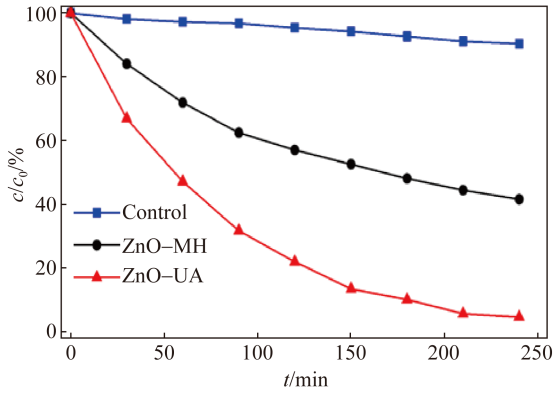


图 6 ZnO–MH 和 ZnO–UA 的光致发光光谱

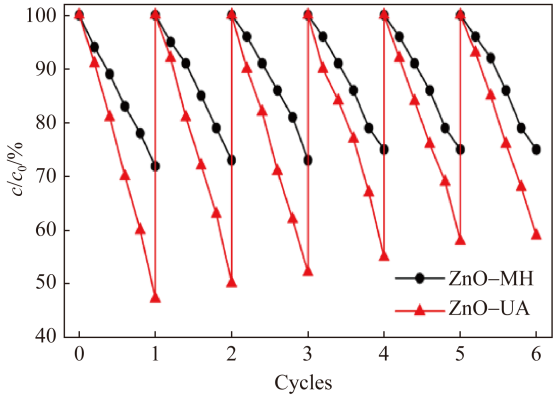
Fig. 6 Photoluminescence spectra of ZnO–MH and ZnO–UA

2.6 光催化性能

ZnO–MH 和 ZnO–UA 对 RB 的光催化降解和循环降解曲线如图 7 所示。由图 7 可见，在 250 min 内空白组中 RB 浓度变化较小，几乎不发生降解。而在含有 ZnO 的 RB 溶液中 RB 的浓度降低较快，说明 ZnO 在紫外的作用下可以有效降解水溶液中的有机物，250 min 内 ZnO–MH 和 ZnO–UA 对 RB 的降解率分别为 58%和 95%，非晶 ZnO 纳米颗粒的光催化效率较高。但从循环降解曲线(图 7b)中可以看出，随循环次数的增加，光催化效率均有下降，其中 ZnO–UA 样品的下降较为明显，循环 6 次后，60 min 内降解效率下降 12%，但 6 次循环后依然高于 ZnO–MH。



(a) Photocatlytic degradation profile of RB



(b) Rrecycled degradation profiles of RB

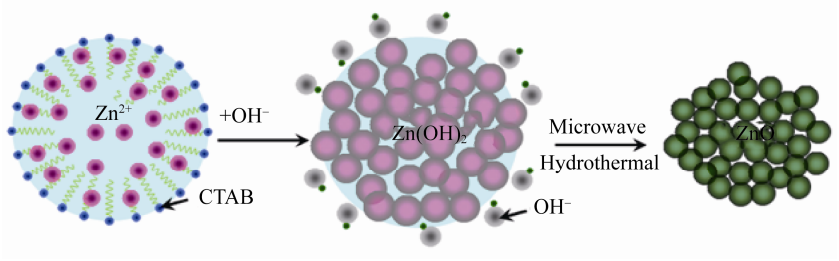
图 7 ZnO–MH 和 ZnO–UA 对 RB 的光催化降解和循环降解曲线

Fig. 7 Photocatalytic and recycled degradation profiles of RB by ZnO–MH and ZnO–UA

3 讨论

纤锌矿 ZnO 的密排面为(0001)晶面，具有最低表面能，晶体将沿(0001)方向择优生长，形成六方柱状结构晶体。在表面活性剂 CTAB 的作用下，改变了普通微波水热法制备 ZnO 的(0001)晶面晶面能，抑制了 ZnO 晶体(0001)晶面的择优生长，ZnO 未能成六方柱状[15]，而是形成了微米级无规则颗粒状(图 3a、图 3b)。

进一步采用超声雾化辅助微波水热法成功合成得到了非晶 ZnO 纳米颗粒，其原理如图 8 所示。首先，表面活性剂降低锌离子溶液的表面能，超声雾化器能产生大量细小、稳定、单分散的雾粒[4](图 8a)。由于雾粒内锌离子浓度较低，在密闭的容器中，单分散的锌离子溶液雾粒为独立的反应器，与 NaOH 溶液形成可控的液–液界面，两者接触后能均匀形核，有效控制 $Zn(OH)_2$ 晶核大小，抑制晶粒的长大(图 8b)，形成稳定的溶胶。最后，微



(a) Zn^{2+} droplets (b) $Zn(OH)_2$ precipitate (c) ZnO nanocrystalline

图 8 非晶 ZnO 纳米颗粒形成示意图

Fig. 8 Schematic illustrations of the formation of amorphous ZnO nanoparticles

波加热使 $Zn(OH)_2$ 迅速、均匀分解。一方面，表面活性剂的存在和有限的锌离子避免了分解过程中 ZnO 晶体内离子择优取向排列[15]；另一方面，微波加热速度快、均匀、非热效应等抑制 ZnO 的结晶，使其保持了无序结构，成为非晶态(图 8c)。由于表面活性剂在加热过程中部分分解，非晶 ZnO 纳米颗粒巨大的表面能造成了纳米颗粒团聚成球状(图 3d)。

非晶 ZnO 纳米颗粒物理制备法相对成熟，如磁控溅射法、气相沉积法等[24]，但这些方法都需要高温处理，能耗高，对设备要求高。采用简易的超声雾化辅助微波水热法，反应均在常压下进行，温度低于水的沸点，通过调控表面活性为 10.0 g/L、锌离子浓度为 0.05 mol/L 等，成功合成了非晶 ZnO 纳米颗粒，简便易操作。化学法制备纳米 ZnO 的报道相对较多，如纳米 ZnO 棒、纳米 ZnO 球、纳米 ZnO 带等，多集中于合成特定形貌 ZnO[2, 16, 25]。但是化学法能有效调控和合成非晶态 ZnO 的研究相对较少，本工作通过表面活性剂、超声雾化和微波水热协同合成了非晶 ZnO 纳米颗粒，为无规则非晶态(图 1、图 4)，主要是调控了液–液界面的形式实现了均匀形核，微波加热迅速，保持了原有无序结构，避免了离子有序排列。因此，超声雾化辅助微波水热法是一种低温、低能耗合成非晶 ZnO 纳米颗粒的新方法，操作简便，条件可控。

由于非晶 ZnO 纳米颗粒具有无规则的结构(图 6)，有助于光子的吸收(图 5)[21]，较晶态 ZnO 对紫外的吸收能力更强(图 6)，吸收带边也发生红移，禁带宽度减小至 3.17 eV，光利用率增加，能产生更多的光生电子–空穴对，因而具有更优异的光催化性能(图 7a)，非晶 ZnO 纳米颗粒对 RB 的催化降解率比晶态 ZnO 高出 37%，其光催化效率显著提高。非晶 ZnO 纳米颗粒的无序结构，虽不利于电子–空穴对的分离，但由于非晶 ZnO 纳米颗粒团聚成球(图 3c、图 3d)，晶界处限制了电子–空穴对的结合[15]，因而能保持较高的光催化性能。非晶 ZnO 纳米颗粒将在光催化处理水体污染方面具有潜在的应用价值。但非晶 ZnO 纳米颗粒的稳定性相对较差，多次循环催化反应后，其催化效率有明显的下降趋势(图 7b)，这可能是由于非晶 ZnO 纳米颗粒在有机溶液和紫外光协同作用下致使其结构不稳定，更容易发生电子–空穴对的复合[19]、光腐蚀或光诱导溶解[26]等现象。因此，要使非晶 ZnO 纳米颗粒能稳定的用于光催化处理水体污染，下一步还有待提高非晶 ZnO 纳米颗粒的稳定性。可对其表面态缺陷进行钝化处理，如采用二氧化硅、二氧化钛等进行表面钝化[27]，抑制其电子–空隙对的复合，进而提高其光催化性能的稳定性。

4　结论

合成了非晶 ZnO 纳米颗粒，非晶 ZnO 纳米颗粒的紫外最强吸收峰在 300 nm 附近，由于其结构无序，吸收带边红移，禁带宽度为 3.17 eV，对紫外的吸收效率显著提高，非晶 ZnO 纳米颗粒对 RB 的催化降解率比晶体 ZnO 高出 37%。但非晶 ZnO 纳米颗粒稳定性较差，易发生光腐蚀或光诱导溶解等，循环降解效率下降高于晶态 ZnO。但 6 次循环后，非晶 ZnO 纳米颗粒的催化效率依然高于晶态 ZnO。非晶 ZnO 纳米颗粒是一种高效处理水体有机污染的光催化剂。

参考文献:

[1] 王雪静, 朱芳坤, 胡林峰, 等. 掺 N 纳米 ZnO 的制备及光催化活性[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(9): 1300–1304.
WANG Xuejing, ZHU Fangkun, HU Linfeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(9): 1300–1304.

[2] WEINTRAUB B, ZHOU Z, LI Y, et al. Solution synthesis of one-dimensional ZnO nanomaterials and their applications[J]. Nanoscale, 2010, 2(9): 1573–1587.

[3] DODD A C, MCKINLEY A J, SAUNDERS M, et al. Effect of particle size on the photocatalytic Activity of nanoparticulate zinc oxide[J]. J Nanopart Res, 2006, 8(1): 43–51.

[4] HTAY M T, TANI Y, HASHIMOTO Y, et al. Synthesis of optical quality ZnO nanowires utilizing ultrasonic spray pyrolysis[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2009, 20(1): 341–345.

[5] RAJAEI P, RANJBAR M. Synthesis and characterization of zinc oxide nanostructures by green capping agent and its photocatalytic degradation of methylene blue (MB)[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2016, 27(2): 1708–1712.

[6] RALIYA R, AVERY C, CHAKRABARTI S, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange dye by pristine titanium dioxide, zinc oxide, and graphene oxide nanostructures and their composites under visible light irradiation[J]. Appl Nanosci, 2017, 7(39): 1–7.

[7] LIN Q, LI S, ZHAO Q, et al. Synergistic effectiveness of eggshell membranes-supported zinc oxide materials on the removal of organic dyes from wastewater[J]. Desalin Water Treat, 2019, 138: 346–352.

[8] ALBADARIN A B, CHARARA M, Abu TARBOUSH B J, et al. Mechanism analysis of tartrazine biosorption onto masau stones; a low cost by-product from semi-arid regions[J]. J Mol Liq, 2017, 242: 478–483.

[9] DANESHVAR E, VAZIRZADEH A, NIAZI A, et al. Desorption of methylene blue dye from brown macroalga: Effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling[J]. J Clean Prod, 2017, 152: 443–453.

[10] SHARMA G, NAUSHAD M, KUMAR A, et al. Efficient removal of coomassie brilliant blue R-250 dye using starch/poly(alginic

acid-cl-acrylamide) nanohydrogel[J]. Process Saf Environ, 2017, 109: 301–310.

[11] NAUSHAD M, ABDULLAH A Z, RABIUL A M, et al. Adsorption of rose Bengal dye from aqueous solution by amberlite Ira-938 resin: kinetics, isotherms, and thermodynamic studies[J]. Desalin Water Treat, 2016, 57(29): 13527–13533.

[12] TIAN Q, WU W, YANG S, et al. Zinc oxide coating effect for the dye removal and photocatalytic mechanisms of flower-Like MoS_2 nanoparticles[J]. Nanoscale Res Lett, 2017, 12(1): 221.

[13] ABDOLLAHI Y, ZAKARIA A, SAIRI N A. Degradation of high level *m*-cresol by zinc oxide as photocatalyst[J]. CLEAN-Soil, Air, Water, 2014, 42(9): 1292–1297.

[14] KAHOULI M, BARHOUMI A, BOUZID A, et al. Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method[J]. Superlattice Microst, 2015, 85(C): 7–23.

[15] WANG J, CHEN R, XIANG L, et al. Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review[J]. Ceram Int, 2018, 44(7): S0272884218303134.

[16] ZHANG Y, RAM M K, STEFANAKOS E K, et al. Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires[J]. J Nanomater, 2012, 2012(12): 4661–4677.

[17] MATYSIAK W, TAŃSKI T. Novel bimodal ZnO (amorphous)/ZnO NPs (crystalline) electrospun 1D nanostructure and their optical characteristic[J]. Appl Surf Sci, 2019, 474: 232–242.

[18] 赵荣祥, 李秀萍, 李其明, 等. 离子液体辅助超声法制备 ZnO/CdS 复合粉体及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(9): 1189–1194.
ZHAO Rongxiang, LI Xiuping, LI Qiming, et al. J Chin Ceram Soc 2014, 42(9): 1189–1194.

[19] GUO S Y, DAI J G, ZHAO T J, et al. A novel microporous amorphous-ZnO@TiO_2/graphene ternary nanocomposite with enhanced photocatalytic activity[J]. Rsc Advances, 2017, 7(58): 36787–36792.

[20] ALI A M, HARRAZ F A, ISMAIL A A, et al. Synthesis of amorphous ZnO–SiO_2 nanocomposite with enhanced chemical sensing properties[J]. Thin Solid Films, 2016, 605: 277–282.

[21] PANDEY A, SCHERICH H, DRABOLD D A. Density functional theory model of amorphous zinc oxide (*α*-ZnO) and a-$X_{0.375}Z_{0.625}O$ (X= Al, Ga and In)[J]. J Non-Cryst Solids, 2017, 455: 98–101.

[22] NAGABHARANA R M, KIRAN N, GUHA P, et al. Structural characterization of magnetron sputtered ZnO thin films on Si(100) using RBS, scanning and high resolution transmission electron microscopy methods[J]. Surf Interfaces, 2019, 15: 239–243.

[23] YUAN H, XU M, LUO K, et al. Relationships between defect-related photoluminescence and photocatalytic activity of (F, Na)-codoped ZnO nanocrystals[J]. Ceram Int, 2019, 45(13): 16694–16697.

[24] WATANABE A, CHIBA H, KAWASHIMA T, et al. Study on thermal solid-phase crystallization of amorphous ZnO thin films stacked on vanadium-doped ZnO films[J]. Mater Sci Semicon Proc, 2017, 70: 219–222.

[25] 杨则恒, 吴情, 张俊, 等. 微乳液调控制备 ZnO 微米花薄膜及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(1): 75–79.
YANG Zeheng, WU Qing, ZHANG Jun, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(1): 75–79.

[26] WANG J, LIU P, FU X, et al. Relationship between oxygen defects and the photocatalytic property of ZnO nanocrystals in nafion membranes[J]. Langmuir, 2009, 25(2): 1218–1223.

[27] 丁士文, 王利勇, 张绍岩, 等. 纳米 TiO_2-ZnO 复合材料的合成、结构与光催化性能[J]. 无机化学学报, 2003, 19(6): 631–635.
DING Shiwen, WANG Liyong, ZHANG Shaoye, et al. Chin J Inorg Chem (in Chinese), 2003, 19(6): 631–635.