

## Synthesis of La-doped ZnO and its photocatalytic degradation to malachite green

Zhiming TIAN\*, Xinyue WANG

College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China

**Abstract:** La/ZnO catalysts with different La doping amounts were prepared by sol-gel method. The microstructures and properties of La/ZnO were characterized. Using malachite green solution as the dye model, the photocatalytic degradation of the catalyst was studied. The results indicated that ZnO was hexagonal wurtzite structure, and  $\text{La}^{3+}$  was uniformly distributed on the ZnO nanoparticles in the form of small  $\text{La}_2\text{O}_3$  clusters. La/ZnO had good catalytic activity when the molar ratio of  $\text{La}:\text{Zn}=0.05$ . The degradation rate of malachite green reached 98.8% within 2 h under 300 W mercury lamp illumination. The degradation rate up to 90.4% under 300 W xenon lamp irradiation 2 h, increased by 51.2% than ZnO due to La doping.

**Key words:** La-doped ZnO; photocatalytic degradation; malachite green

## La 掺杂 ZnO 的制备及其光催化降解孔雀石绿

田志茗\*, 王鑫月

齐齐哈尔大学化学与化工学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

**摘 要:** 采用溶胶-凝胶法制备了不同 La 掺杂量的 La/ZnO 催化剂, 分析了其组成和性质, 以孔雀石绿溶液为染料模型, 研究了催化剂的光催化降解性能。结果表明, ZnO 为六角纤锌矿结构,  $\text{La}^{3+}$  以小  $\text{La}_2\text{O}_3$  簇的形式均匀分布在 ZnO 纳米颗粒上。摩尔比  $\text{La}:\text{Zn}=0.05$  时 La/ZnO 具有良好的催化活性, 用 300 W 汞灯照射 2 h, 孔雀石绿的降解率可达 98.8%, 300 W 氙灯照射 2 h 降解率达 90.4%, 比 ZnO 的降解率提高了 51.2%。

**关键词:** La 掺杂 ZnO; 光催化降解; 孔雀石绿

**中图分类号:** O649 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2018)04-0828-06

### 1 前言

近年来, 工业染料废水对环境的污染越发严重。染料废水成分复杂、有机污染物含量高、碱性大、致畸致突变性, 严重影响人类健康, 对水生生物造成威胁<sup>[1]</sup>。目前处理印染废水的方法有吸附、萃取、氧化、生物降解等<sup>[2]</sup>。光催化技术因具有环保、价格低廉、所需条件简单、化学稳定性高、氧化污染物彻底等优点受到关注<sup>[3]</sup>。近年来, ZnO 半导体光催化材料由于具有化学稳定性较好、价格低、无毒等特点被广泛应用于污染物处理<sup>[4]</sup>。

Chen 等<sup>[5]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了 ZnO 催化剂, 可有效快速降解偶氮染料, 降解率达 99%。Ban 等<sup>[6]</sup>采用热分解法合成了立方体多孔 ZnO 催化剂用于降解甲基橙和罗丹明 B 染料, 紫外光照射 120 min, 对甲基橙和罗丹明 B 的降解率分别为 99.7% 和 98.1%。但 ZnO 的带隙较宽, 光吸收范围主要在紫外光区域, 在太阳光下的光催化活性及对污染物的降解率较低<sup>[7]</sup>, 制备可见光响应的 ZnO 催化剂越来越受到重视。目前, 提高 ZnO 催化活性的方法主要有过渡金属掺杂<sup>[8,9]</sup>、稀土金属掺杂<sup>[10]</sup>、非金属掺杂<sup>[11]</sup>、半导体材料复合<sup>[12]</sup>、介孔材料复合<sup>[13]</sup>等。刘玮

收稿: 2018-01-03, 修回: 2018-01-23, 网络发表: 2018-03-26, Received: 2018-01-03, Revised: 2018-01-23, Published online: 2018-03-26

基金项目: 黑龙江省教育厅基本科研业务专项课题(编号: 135209219); 齐齐哈尔市科学技术局项目(编号: GYGG-201308)

作者简介: 田志茗(1964-), 女, 黑龙江省齐齐哈尔市人, 博士, 教授, 从事无机催化与应用研究, Tel: 13069988243, E-mail: 523770065@qq.com.

**引用格式:** 田志茗, 王鑫月. La 掺杂 ZnO 的制备及其光催化降解孔雀石绿. 过程工程学报, 2018, 18(4): 828-833.

Tian Z M, Wang X Y. Synthesis of La-doped ZnO and Its photocatalytic degradation to malachite green (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(4): 828-833, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217436.

洁等<sup>[14]</sup>考察了 Yb<sup>2+</sup>和 Yb<sup>3+</sup>对 ZnO 光学性能的影响,发现不同价态的 Yb 离子对 ZnO 能带结构的影响不同, Yb<sup>2+</sup>离子掺杂的 ZnO 光学性能好于 Yb<sup>3+</sup>掺杂,有利于能带传递,掺杂后体系的稳定性增强. Beura 等<sup>[15]</sup>采用低温水热法合成了 Sn<sup>4+</sup>掺杂的纳米结构 ZnO, 最佳掺杂量为 1%, 对甲基橙有良好的降解效率, 比纯 ZnO 具有更好的光稳定性. Xing 等<sup>[16]</sup>采用水热合成法制备了核-壳型 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 掺杂的 ZnO 催化剂, 光催化活性明显且高于纯 ZnO. Kumar 等<sup>[17]</sup>采用溶液燃烧法制备了 Ce 掺杂的 ZnO 纳米粒子, 最佳 Ce 掺杂浓度为 3.28%, 70 min 内对 DR-23 的光催化降解率达 99.5%. 稀土金属及其化合物掺杂的 ZnO 的光催化活性较高, 与稀土元素的特殊原子结构有关, 稀土元素的 4f 轨道能级比 5d 轨道能级低, 电子均向 4f 轨道移动, 5d 轨道成为了有催化作用的电子转移站, 使稀土金属催化活性较高<sup>[18]</sup>.

本研究采用溶胶-凝胶法制备 La 掺杂的 ZnO 复合光催化剂, 考察 La 掺杂量、焙烧温度等条件对 La/ZnO 催化降解孔雀石绿水溶液活性的影响, 分析了催化剂的组成和性质, 研究了催化剂结构与催化活性的关系及催化机理.

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(国药集团化学试剂有限公司)、Zn(Ac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(天津市科密欧化学试剂有限公司)、H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O(天津市天力化学试剂有限公司)、无水乙醇(天津市凯通化学试剂有限公司)均为分析纯, 孔雀石绿(北京市朝阳区旭东化工厂).

### 2.2 实验设备与分析仪器

D/Max-III C 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学公司), S-4300 扫描电子显微镜及能谱仪(SEM-EDS, 日本日立公司), Diamond 热重-热差综合分析仪(TG-DTA, 美国 PE 公司), ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 PE 公司), 752 紫外光栅分光光度计(山东高密彩虹分析仪器有限公司).

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 催化剂制备

纳米 La/ZnO 的制备: 称量 11.34 g 草酸溶解于 100 mL 无水乙醇中, 得溶液 A. 将 7.86 g 乙酸锌溶解于 50 mL 去离子水中, 加入一定量硝酸镧溶液, 得溶液 B. 剧烈搅拌下, 将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中, 反应约 1.5 h, 在恒温 80℃水浴中静置 0.5 h 后得溶胶. 将溶胶转移至聚四氟乙烯晶化釜中, 80℃下晶化 12 h, 沉淀物过滤, 用去离子水和乙醇洗涤 2 次, 在 80℃干燥箱中干燥 2 h,

在马弗炉中 400℃下煅烧 2 h, 得白色固体. 冷却, 研磨, 得不同 La/Zn 摩尔比的 La/ZnO.

纳米 ZnO 的制备: 不加硝酸镧, 按上述步骤制备纳米 ZnO 催化剂.

#### 2.3.2 催化剂的表征

用 XRD 分析催化剂晶相, 用 SEM 观察其表面形貌, 用 TG-DTA 记录样品的热重-差热曲线, 用 XPS 对元素进行定性、定量及价态分析.

#### 2.3.3 光催化降解实验

光催化降解实验在光化学反应器中进行. 将 15 mg 催化剂加入 50 mL 10 mg/L 孔雀石绿溶液中, 用 0.1 mol/L HCl 溶液和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值. 将溶液置于暗处 30 min 达到吸附平衡后, 用 300 W 汞灯/氙灯照射并搅拌, 每隔 15 min 取样, 离心后测上清液的吸光度  $A_t$ , 计算降解率  $E(\%)$ :

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%,$$

其中,  $C_0$  为染料溶液初始浓度(mg/L),  $C_t$  为  $t$  时刻染料溶液的浓度(mg/L),  $A_0$  为染料的初始吸光度.

## 3 结果与讨论

### 3.1 焙烧温度的确定

图 1 是 La/ZnO 催化剂前体的热重-差热曲线, 可见样品有 2 个明显的失重阶段: 第一阶段 0~160℃, 失重率达 22%, 对应一个吸热峰, 是样品表面的吸附水和乙醇蒸发及结构中的结晶水脱去; 第二阶段 360~400℃, 失重非常明显, 失重率约为 45%, 是样品中有机物基团燃烧分解所致, 对应一个吸热峰. 400℃后失重趋于稳定, 表明凝胶完全分解成掺杂 La 的 ZnO 晶粒, 且晶粒逐渐增长. 因此, 确定制备催化剂的焙烧温度为 400℃.

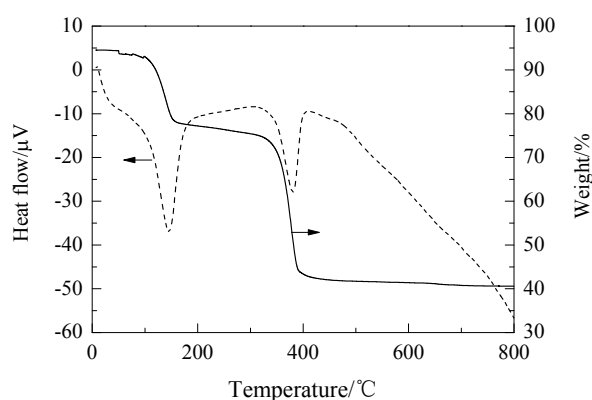


图1 0.05La/ZnO 前体的热重-差热曲线  
Fig.1 TGA-DTA curves of 0.05La/ZnO precursor

### 3.2 La 掺杂量的影响

焙烧温度 400 °C 下所制 ZnO 和 La/ZnO 的 XRD 谱见图 2。与标准 JCPDS 卡片(No.36-1451)对比可知,  $2\theta=31.62^\circ, 34.40^\circ, 36.23^\circ, 47.46^\circ, 56.61^\circ, 62.94^\circ, 66.44^\circ, 68.03^\circ$  和  $69.03^\circ$  处均出现六角纤锌矿结构 ZnO 的衍射峰, 表明 400 °C 下所制 ZnO 为六角纤锌矿结构。La 掺杂量为 0.01~0.05 mol 时, 样品中除 ZnO 的特征衍射峰外, 没有出现其它衍射峰, 表明 La 掺杂对 ZnO 的六角纤锌矿结构没有影响,  $\text{La}^{3+}$  以小  $\text{La}_2\text{O}_3$  簇的形式均匀分散在 ZnO 纳米颗粒上;  $\text{La}^{3+}$  掺杂量超过 0.08 mol 时, 随掺杂量增加, 在  $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$  之间出现了  $\text{La}_2\text{O}_3$  的特征峰, 且随  $\text{La}^{3+}$  掺杂量增大逐渐增强, 而 ZnO 的衍射峰却逐渐减弱, 半高宽逐渐变大, 这是因为 La 阻碍 ZnO 晶体形成<sup>[19,20]</sup>。

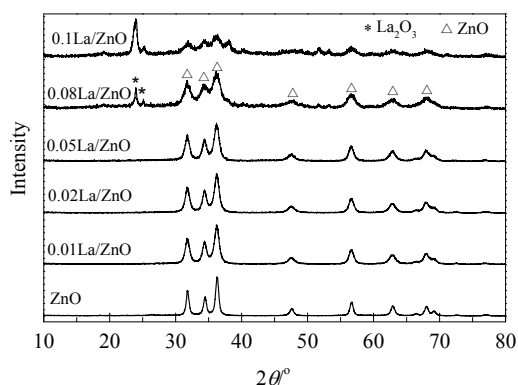


图2 ZnO 和 La/ZnO 的 XRD 谱  
Fig.2 XRD patterns of ZnO and La/ZnO

用不同 La 掺杂量的 ZnO 降解孔雀石绿溶液, 结果如图 3 所示。La 掺杂量从 0.01 mol 增加到 0.05 mol, 催化剂对孔雀石绿溶液的降解率逐渐增加, 掺杂量为 0.05 mol 时最高, 达 98.8%, 比纯 ZnO 提高了 32%; 继续增加 La 掺杂量, 催化剂的催化活性下降。结合 XRD 分析,

推测原因可能是  $\text{La}^{3+}$  均匀地掺杂在 ZnO 上, 产生了表面缺陷, 并形成了空间电荷层, 阻碍了电子-空穴对复合, 使光子都迁移至催化剂表面, 催化效率增加。  $\text{La}^{3+}$  掺杂量进一步增大, 催化剂表面形成了更多的 La-O-Zn 键和  $\text{La}_2\text{O}_3$  簇, 表面电荷区域受到影响, 不能有效分离光诱导的电子-空穴对, 导致催化效率降低<sup>[21]</sup>。因此, 后续实验均选用 0.05La/ZnO 催化剂。

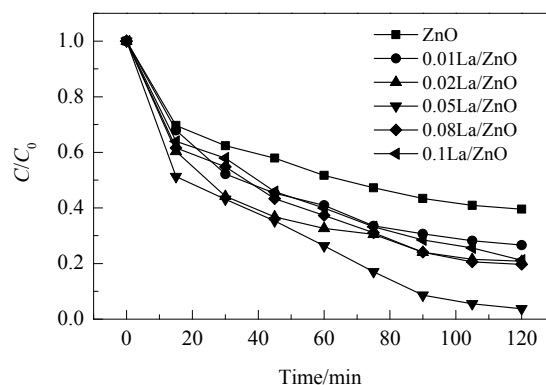


图3 不同 La 掺杂量的 ZnO 对孔雀石绿的降解率  
Fig.3 Degradation rate of malachite green catalyzed by ZnO doping different amounts of La

### 3.3 XPS 分析

0.05La/ZnO 的 XPS 谱见图 4。由全谱[图 4(a)]可知, 催化剂主要由 Zn, O 和 La 元素组成。O 1s 谱[图 4(b)]在 530.8 eV 附近出现了一个尖锐的峰, 主要是与锌配位的氧原子; 531.35 和 531.73 eV 的 2 个峰表示 La 掺杂的 ZnO 样品中 La-O-La 和 La-O-Zn 分别具有不同的 O 种类。图 4(c)中 1021.92 和 1043.94 eV 附近有 2 个峰, 分别对应 La 掺杂的 ZnO 中的 Zn 2p<sub>3/2</sub> 和 Zn 2p<sub>1/2</sub>, 归因于 Zn-O 键的结合能。图 4(d)中 La 3d<sub>5/2</sub> 在 834.52~838.47 eV 及 La 3d<sub>3/2</sub> 在 851.58~855.38 eV 附近的双峰与镧结合能符合得很好, 显示 La 元素以+3 价存在于样品中。此

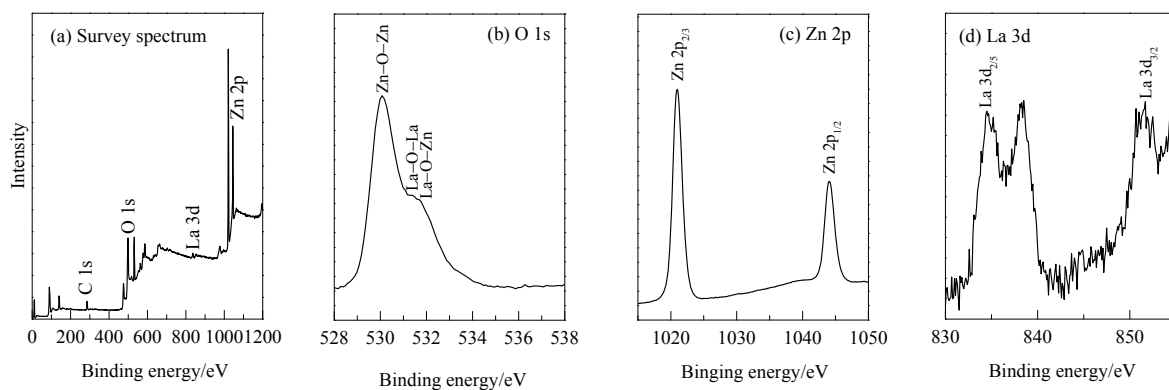
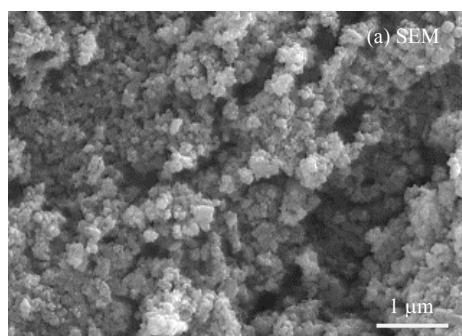


图4 0.05La/ZnO 的 XPS 谱  
Fig.4 XPS spectra of 0.05La/ZnO

外,与 La 3d 在  $\text{La}_2\text{O}_3$  中的标准 XPS 峰位相比,  $\text{La}/\text{ZnO}$  中的 La 3d 谱向低结合能方向轻微位移,这可归因于  $\text{La}^{3+}$  化学环境的变化.  $\text{La}^{3+}$  离子掺杂于  $\text{ZnO}$  晶格中,  $\text{La}^{3+}$  的配位条件及 La 与 O 之间的距离会与纯  $\text{La}_2\text{O}_3$  中有些不同<sup>[22,23]</sup>.



### 3.4 SEM 表征

0.05La/ZnO 的 SEM 和 EDS 分析结果如图 5 所示. 可见 0.05La/ZnO 颗粒的分散度好, 粒径均为 15~20 nm, 属于纳米颗粒. 能谱显示有 Zn, O 和 La, 且 La 掺杂量为 8.42%, 接近制备时的掺杂浓度 7.9%.

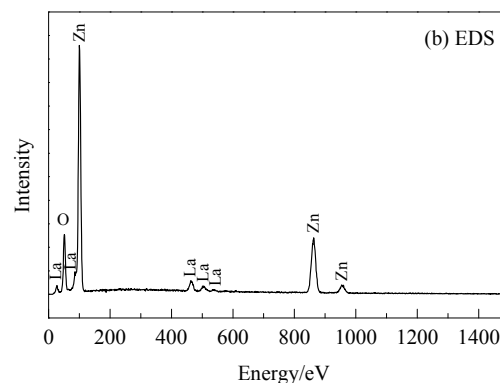


图 5 0.05 La/ZnO 的 SEM 照片和能谱

Fig.5 SEM image and EDS spectrum of 0.05La/ZnO

### 3.5 光源对染料孔雀石绿溶液降解率的影响

分别使用 0.05La/ZnO 和 ZnO 催化剂, 考察在 300 W 汞灯和 300 W 氙灯照射下孔雀石绿染料的降解情况, 结果如图 6 所示. 结果表明, 汞灯照射 2 h, 以 0.05La/ZnO 为催化剂, 染料的降解率为 98.8%, 比以 ZnO 为催化剂的降解率(64.5%)提高了 34.3%; 氙灯照射 2 h, 以 0.05La/ZnO 为催化剂, 染料的降解率为 90.4%, 比 ZnO 的降解率(39.2%)提高 51.2%. 氙灯照射下掺杂 La 的 ZnO 催化剂比纯 ZnO 催化剂的光催化降解率更高, 表明掺杂 La 提高了 ZnO 在氙灯照射下的光催化效果. 从 SEM 图可以看出, La 掺杂后的 ZnO 颗粒的分散度提高, 粒度和聚集度变小, 比表面积增大, 减少了光生电子与空穴的接触时间, 有利于电子-空穴对分离, 催化剂的

降解效率提高.

### 3.6 光催化降解机理

La/ZnO 催化剂光催化降解孔雀石绿的机理如图 7 所示. ZnO 是一种宽禁带半导体, 禁带宽度约为 3.2 eV, 催化降解时其宽禁带需用紫外光照射, 可通过在 ZnO 晶格中掺杂 La 改善. La 的价电子轨道为  $5d^16s^2$ , 含 1 个 d 电子, 4f 轨道上没有电子, La 掺杂后 ZnO 的电子能级被填充到禁带中, 在价带附近形成一条新的空能带, 可接收价带电子, 再吸收能量相对较小的光子跃迁到导带上, 导致带隙变窄, 使吸收波长扩展到可见光. 所以 La 掺杂的 ZnO 较易吸收来自可见光源的光子, 使来自价带的电子被激发到半导体的导带, 从而产生电子-空穴对  $e^-$  和  $h^+$ [式(1)]. 价带中的空穴可以通过氧化反应形成羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ), 且导带中的电子可通过还原反应产生超氧化物自由基阴离子( $\cdot\text{O}_2^-$ )[式(2)~(6)],  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  都是强大的用于氧化有机化合物的氧化剂[式(7)].  $\cdot\text{O}_2^-$  具有足够的还原电位, 可以氧化具有强电子给体基团的有机物<sup>[24,25]</sup>.

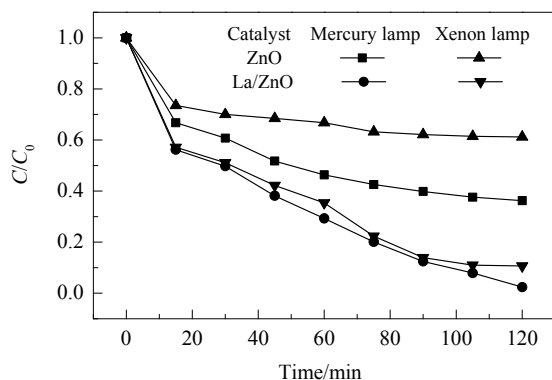
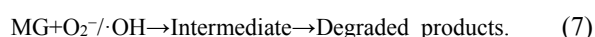
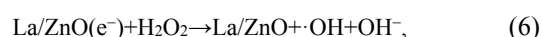
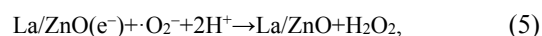
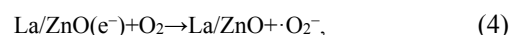
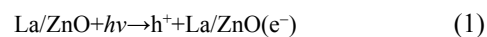


图 6 光源对光催化降解孔雀石绿的影响

Fig.6 Effect of light source on the degradation of malachite green



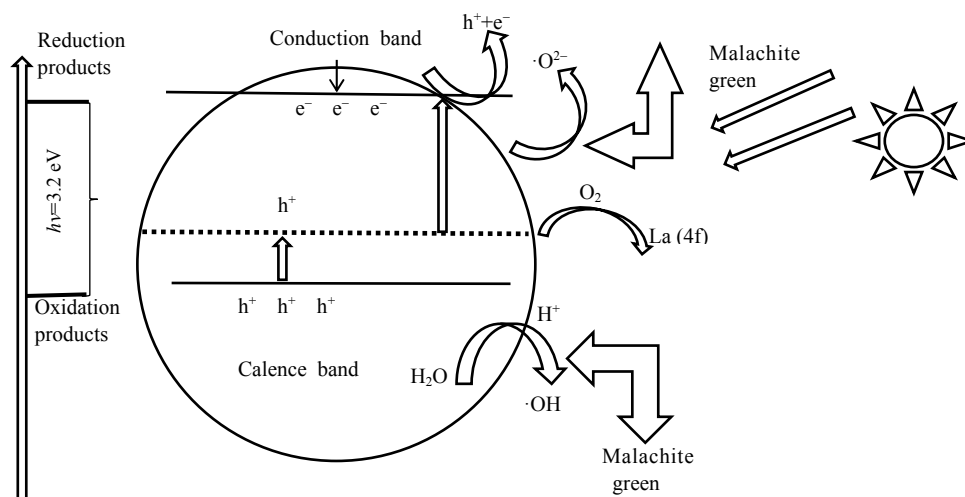


图 7 La/ZnO 催化剂光催化降解孔雀石绿机理示意图

Fig.7 Schematic diagram of the mechanism of photodegradation of malachite green over La/ZnO

## 4 结 论

采用溶胶-凝胶法制备了不同 La 掺杂量的 ZnO 催化剂, 用其光催化降解孔雀石绿溶液, 得到如下结论:

(1) 当摩尔比 La:Zn=0.05 时, 催化剂具有六角纤锌矿结构, 属于纳米材料. La 掺杂使 ZnO 的带隙变窄, 有效提高了其光催化活性.

(2) 0.05La/ZnO 催化剂在 300 W 汞灯照射下对孔雀石绿的降解率达 98.8%, 在 300 W 氙灯照射下降解率达 90.4%, 比 ZnO 催化剂的降解率提高了 51.2%.

### 参考文献

- [1] 张中领, 孙晓玲. 染料废水处理技术现状与发展 [J]. 资源与环境, 2017, 43(7): 205.  
Zhang Z L, Sun X L. Present situation and development of dye wastewater treatment technology [J]. Resources and Environment, 2017, 43(7): 205.
- [2] 梁婉婷, 田鹏, 张洪波. 染料废水的处理方法研究 [J]. 山东化工, 2017, 46(4): 152-155.  
Liang W T, Tian P, Zhang H B. Study on the treatment of dye wastewater [J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(4): 152-155.
- [3] 王震. 新型可见光催化剂的制备及其性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 3-11.  
Wang Z. The Preparation and photocatalytic study of novel visible-light photocatalysts [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014: 3-11.
- [4] 赵燕茹. 可见光响应型 ZnO 基纳米复合光催化材料的研究进展 [J]. 材料工程, 2017, 45(6): 129-137.  
Zhao Y R. Research progress on visible-light responding ZnO-based nanocomposite photocatalyst [J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(6): 129-137.
- [5] Chen X Q, Wu Z S, Liu D D, et al. Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes [J]. Nanoscale Res. Lett., 2017, 143(12): 2-10.
- [6] Ban J J, Xu G C, Zhang L, et al. Mesoporous ZnO microcube derived from a metal organic framework as photocatalyst for the degradation of organic dyes [J]. J. Solid State Chem., 2017, 256(10): 151-157.
- [7] Moradi M, Haghighi M, Allahyari S. Precipitation dispersion of Ag-ZnO nanocatalyst over functionalized multiwall carbon nanotube use in degradation of acid orange from wastewater [J]. Accepted Manuscript, 2017, 10(1): 1-41.
- [8] 关卫省, 宋优男, 霍鹏伟, 等. 过渡金属掺杂 ZnO 纳米光催化剂对四环素的光催化降解 [J]. 安全与环境学报, 2012, 12(6): 57-61.  
Guan W S, Song Y N, Huo P W, et al. Effects of transition metal doping on the ZnO photocatalytic degradation of the tetracycline [J]. Journal of Safety and Environment, 2012, 12(6): 57-61.
- [9] Selvam N C, Narayanan S, Vijaya J J, et al. Pure and Mg-doped self-assembled ZnO nanoparticles for the enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol [J]. J. Environ. Sci., 2013, 25(10): 2157-2167.
- [10] 曹宇. 稀土元素掺杂纳米 ZnO 功能材料的制备及性能研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2017: 5.  
Cao Y. Preparation and optical properties research on rare earth element doped nanostructured ZnO [D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2017: 5.
- [11] 蒋彩娜, 王国方, 周立亚. 碳掺杂 ZnO 的制备及其光催化性能 [J]. 桂林理工大学学报, 2017, 37(2): 316-321.  
Jiang C N, Wang G F, Zhou L Y. Preparation and photocatalytic properties of ZnO doped with carbon [J]. Journal of Guilin University of Technology, 2017, 37(2): 316-321.
- [12] 曲华. SnO<sub>2</sub> 改性纳米 ZnO 光催化降解 NPE-10 [J]. 兰州大学学报 (自然科学版), 2012, 48(5): 139-144.  
Qu H. SnO<sub>2</sub> Modified nano-ZnO photocatalyst and its catalytic performance for degradation of nophenool ethoxylate-10 [J]. Journal of Lanzhou University (Natural Science), 2012, 48(5): 139-144.
- [13] Balakrishna A, Krishnakumar B, Pandiyan V, et al. Solar and visible active amino porphyrin/SiO<sub>2</sub>-ZnO for the degradation of naphthol blue black [J]. Accepted Manuscript, 2017, 16(111): 1-13.

- [14] 刘玮洁, 孙正昊, 黄宇欣, 等. 不同价态稀土元素 Yb 掺杂 ZnO 的电子结构和光学性质 [J]. 物理学报, 2013, 62(12): 127101-1-7.
- Liu W J, Sun Z H, Huang Y X, et al. Electronic structures and optical properties of rare earth element (Yb) with different valences doped in ZnO [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(12): 127101-1-7.
- [15] Beura R, Pachaiappan R, Tangadurai P. A detailed study on the Sn<sup>4+</sup> doped ZnO for enhanced photocatalytic degradation [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 10(127): 887-898.
- [16] Xing Z, Chen Y F, Liu C Y, et al. Synthesis of core-shell ZnO/oxygen doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> visible light driven photocatalyst via hydrothermal method [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 708(25): 853-861.
- [17] Kumar R, Umar A, Kumar G, et al. Ce-doped ZnO nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of direct Red-23 dye [J]. *Ceram. Int.*, 2015, 41(6): 7773-7782.
- [18] 谭东. 稀土元素的特征和用途(上) [J]. 广西化工, 1990, (1): 2-7.
- Tan D. Characteristics and uses of rare earth elements (I) [J]. *Guangxi Chemical Industry*, 1990, (1): 2-7.
- [19] Ahamad M, Ahmed E, Fezza Z, et al. Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanopowders synthesized by combustion method [J]. *Science Direct*, 2015, 33(3): 255-261.
- [20] 王晓月. 新型纳米 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AAO 催化剂的制备研究 [D]. 长春: 长春工业大学, 2016: 21-23.
- Wang X Y. Study on the preparation of novel La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AAO nanoarray catalyst [D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2016: 21-23.
- [21] 顾桂山, 张园园, 黄驰, 等. 铈掺杂纳米 ZnO 的制备及光催化降解染料废水 [J]. 常熟理工学院学报(自然科学), 2014, 28(4): 55-57.
- Gu G S, Zhang Y Y, Huang C, et al. Synthesis of ZnO nanometer powders doped with Ce<sup>4+</sup> ions and the photocatalytic degradation of dying wastewater [J]. *Journal of Changshu Institute of Technology (Natural Science)*, 2014, 28(4): 55-57.
- [22] Jia T K, Wang W M, Long F, et al. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of La-doped ZnO nanowires [J]. *J. Alloys Compd.*, 2009, 484(1): 410-415.
- [23] Anandam S, Vinu A, Sheeja K L P, et al. Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension [J]. *Science Direct*, 2007, 266(1): 149-157.
- [24] Chen L, Yin S F, Luo S L, et al. Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/BiOI photocatalysts with heterojunctions highly efficient for visible-light treatment of dye-containing wastewater [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51(19): 6760-6768.
- [25] Wu S S, Cao H Q, Yin S F, et al. Amino acid-assisted hydrothermal synthesis and photocatalysis of SnO<sub>2</sub> nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(41): 17893-17898.