

doi:10.12068/j.issn.1005-3026.2026.20240198

ZnGa₂O₄:Cr³⁺@ZnO 荧光探针的制备及其在微环境中的潜在应用

朱琦, 刘鹏, 张诗梦, 贾洪帅
(东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 发光材料在探索微环境酸碱性变化方面应用较少. 为拓展发光材料的应用, 采用高温固相法制备了近红外长余辉发光材料 ZnGa₂O₄:Cr³⁺. 该材料经紫外光激发, 可在 695 nm 处发射强近红外光; 停止激发后, 仍能持续发射超强近红外余辉. 以 ZnGa₂O₄:Cr³⁺ 为核、ZnO 为壳, 通过调整反应物浓度, 成功合成了不同 R 值(初始物质的量比)的 ZnGa₂O₄:Cr³⁺@ZnO 核壳结构复合材料. 由于 ZnO 对紫外光具有屏蔽作用, 该核壳结构复合材料经紫外激发后, 其近红外发光强度与近红外余辉强度均显著降低. 由于 ZnO 可以随微环境酸碱性变化而发生溶解, 因此所合成的 ZnGa₂O₄:Cr³⁺@ZnO 能够响应微环境酸碱性变化, 并通过近红外光与余辉的强度变化呈现.

关键词: 近红外; 长余辉材料; 核壳结构; ZnO; 微环境

中图分类号: O 482.31 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2026)03-0051-07

Preparation of ZnGa₂O₄:Cr³⁺@ZnO Fluorescent Probes and Their Potential Applications in Microenvironments

ZHU Qi, LIU Peng, ZHANG Shi-meng, JIA Hong-shuai

(School of Materials Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHU Qi, E-mail: zhuq@smm.neu.edu.cn)

Abstract: Luminescent materials are seldom utilized to explore acid-base changes in microenvironments. To broaden the potential applications of luminescent materials, ZnGa₂O₄:Cr³⁺, a near-infrared luminescent material with long afterglow, was prepared by using a high-temperature solid-phase method. When the material was excited by ultraviolet light, strong near-infrared light was emitted at 695 nm. An ultra-strong near-infrared afterglow was continuously emitted even after the excitation ceased. ZnGa₂O₄:Cr³⁺@ZnO core-shell composites with varying R values (initial amount of substance ratio) were successfully synthesized by using ZnGa₂O₄:Cr³⁺ as the core and ZnO as the shell and adjusting the concentration of reactants. An ultraviolet shielding effect was provided by ZnO, significantly reducing both the near-infrared luminescence intensity and the afterglow intensity of the core-shell composite after ultraviolet excitation. Moreover, given that ZnO can dissolve in response to acid-base changes within the microenvironment, the synthesized ZnGa₂O₄:Cr³⁺@ZnO can respond to acid-base changes and manifest them through variations in near-infrared light and afterglow intensity.

Key words: near-infrared; material with long afterglow; core-shell structure; ZnO; microenvironment

发光材料又称为发光体, 是吸收外界的能量并将其转换为非平衡光辐射的一类实用型材

料^[1]. 其中, 近红外长余辉发光材料^[2-4]是一种吸收能量并在激发停止后能持续发出近红外波段

收稿日期: 2024-10-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFB3710904); 国家自然科学基金资助项目(52371057); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N2302004).

作者简介: 朱琦(1983—), 男, 江苏镇江人, 东北大学教授, 博士生导师.

通信作者: 朱琦, E-mail: zhuq@smm.neu.edu.cn.

光的材料. 而 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 近红外长余辉发光材料近年研究较为广泛, Zhuang 等^[5] 研究发现由于 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}$, Bi 荧光粉中的 Ga 位部分被 Al 取代, Cr^{3+} 的热释光峰向更高温度移动, 表明 Al 掺杂使负责红色持续发光的电子陷阱被调谐到更深水平. Zhao 等^[6] 通过 Zn^{2+} 和 Sn^{4+} 共掺杂调控 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 长余辉材料的发光性能, 发现随着 Zn^{2+} 和 Sn^{4+} 的掺入, 该材料的发光强度提升了两倍. $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 近红外波段的光具有穿透有机物的优异性能^[7-8], 令其在生物成像领域蓬勃发展, 例如 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{0.5\%}\text{Bi}^{3+}_{0.5\%}$ 纳米粒子(NPs)具有持续发光特性. 由于 Cr^{3+} 从 ${}^3\text{E}$ 激发态到 ${}^4\text{A}_2$ 基态的转变, 其位于生物窗口 ($\lambda=695\text{ nm}$) 的发射被应用于活体生物成像^[9]. 然而目前众多科学家致力于 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 纳米探针在生物成像领域的应用研究^[10-12], 而其在微环境检测方面的应用鲜有报道.

由于 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 受紫外光激发, 因此可以通过屏蔽紫外光进而影响其发光性能. 紫外屏蔽材料种类很多, 按照材料的组成可以分为有机材料和无机材料. 无机紫外屏蔽材料多用于防晒化妆品、电子产品和汽车玻璃等领域, 其中, ZnO ^[13-15], TiO_2 ^[16] 和 CeO_2 ^[17] 等半导体材料被广泛研究. 它们的带隙分别为 3.37, 3.20 和 3.19 eV, 半导体紫外屏蔽剂只能吸收能量大于或等于其带隙的紫外光, 因此可以完全吸收中波区和长波区的紫外光, 部分吸收短波区紫外光^[18]. 其中 ZnO 更透明, 可以更有效地吸收短波区的紫外光; 且 ZnO 作为两性氧化物, 在酸碱性微环境中均能被溶解^[19].

基于上述分析, 本文通过在 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 上包覆 ZnO 制备核壳结构^[20]的 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}@\text{ZnO}$ 复合材料, 探讨微环境 pH 对该复合材料发光性能的影响.

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

采用高温固相法制备 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (ZGOC), 初始原料为 ZnO , Ga_2O_3 和 Cr_2O_3 , 均购自国药集团化学试剂有限公司, 纯度为 99.9%. 首先, 根据化学计量比精确称量各原料, 放入玛瑙研钵中混合研磨 30 min. 其次, 将混合物在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 2 h, 取出将其研磨 30 min 后, 在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 6 h. 待样品冷却至室温后, 将样品粉碎并研磨成粉末, 用于后续的合成处理. 然后以二水合乙酸锌为锌源、无水乙醇为溶剂制备 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}@\text{ZnO}$ (ZGOC@ZnO). 首先, 取一定量的二水合乙酸锌

溶于 100 mL 无水乙醇中, 然后将 ZGOC 均匀分散在该溶液中, 再将 NaOH (0.25 mol/L) 缓慢加入到溶液中, 离心干燥沉淀. 最后, 将得到的粉末在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h, 得到 ZGOC@ZnO 核壳结构复合材料. 通过改变二水合乙酸锌与 ZGOC 的初始物质的量比 (R) 来改变 ZnO 外壳厚度.

1.2 实验方法

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的物相组成, 设置扫描速度为 $10\text{ }^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$. 采用扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的微观形貌进行观察, 并用透射电子显微镜 (TEM) 分析样品的元素组成. 使用 FP-8600 荧光分光光度计分析样品的光致发光特性, 使用 FL-3 分光光度计评估其长余辉发光特性, 使用 UV-3600 Plus 紫外-可见-近红外分光光度计测量样品的漫反射光谱, 利用夜视仪记录样品的实时余辉信号强度变化, 并将样品分别在 $\text{pH}=4, 5, 6$ 和 $\text{pH}=9, 10, 11$ 的溶液中浸泡 5 min, 观察微环境 pH 对样品性能的影响.

2 实验结果与讨论

2.1 ZGOC@ZnO 的合成及物相分析

采用高温固相法制备 ZGOC, 通过改变二水合乙酸锌的初始含量控制 ZnO 与 ZGOC 的 R 值, 制备核壳结构的 ZGOC@ZnO. 图 1 为 ZGOC@ZnO 随 R 值变化的 XRD 图. 当 $R=3$ 时, ZGOC@ZnO 的主衍射峰与 ZnGa_2O_4 标准卡片 (JCPDS No. 38-1240) 吻合较好, 表明主相为 ZnGa_2O_4 ; 此外, 在主相中存在少量 ZnO (JCPDS No. 36-1451). 随着 R 值从 3 增大到 7, ZnO 的 (101) 衍射峰与 ZnGa_2O_4 的 (311) 衍射峰的强度比稳步增大. 因此, 成功制备出 ZGOC@ZnO, 且随着 R 值增大, ZnO 含量逐渐增加.

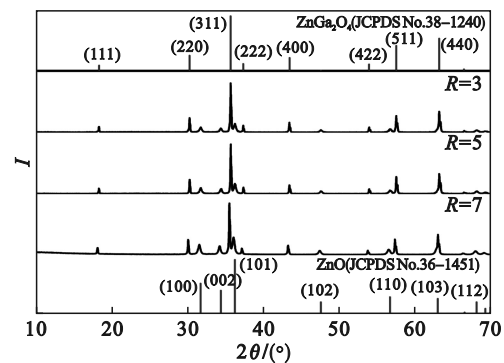


图 1 ZGOC@ZnO 随着 R 值变化的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of ZGOC@ZnO variation with R values

2.2 ZGOC@ZnO的形貌及元素分析

图2为ZGOC和ZGOC@ZnO的场发射扫描电镜形貌.由图2a可见,ZGOC粉末由不规则颗粒组成,粒径范围为 $0.5\sim 10\ \mu\text{m}$,表面光滑;由图2b、图2c可见,ZGOC表面存在细小颗粒,表明ZGOC表面有ZnO附着.并且随着 R 值增大,ZGOC表面附着的ZnO颗粒增多.因此,包覆的ZnO含量随着 R 值的增大而增加.

图3为ZGOC@ZnO的扫描电镜形貌与Ga元素、Zn元素的EDS分析图.由图3d~图3i可见,根据EDS元素分析结果,随着 R 值增大,Ga元素含量逐渐减少,Zn元素含量逐渐增多,这表明随着 R 值的增加,ZGOC@ZnO表面的ZnO初始含量逐渐增大,对ZGOC的屏蔽范围逐渐扩大.

2.3 ZGOC@ZnO的发光性能分析

图4为不同 R 值的ZGOC@ZnO在254 nm紫外光照射5 min后的UV-Vis漫反射光谱.紫外-可见漫反射光谱可用于测量ZGOC和ZGOC@ZnO的光吸收波段.ZGOC在漫反射光谱中有3个常见的宽吸收带:位于 $220\sim 310\ \text{nm}$ 之间的波段与 Cr^{3+}

的 ${}^4\text{A}_2\rightarrow{}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ 跃迁以及带隙跃迁($\text{VB}\rightarrow\text{CB}$)相关;而在400和570 nm处观测到的吸收带分别对应 Cr^{3+} 的 ${}^4\text{A}_2\rightarrow{}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ 和 ${}^4\text{A}_2\rightarrow{}^4\text{T}_2$ 跃迁.当在ZGOC上包覆ZnO后,紫外范围的吸收带被掩盖,可见光范围的吸收带也明显减弱.这表明包覆ZnO可以有效屏蔽紫外光对ZGOC的激发.

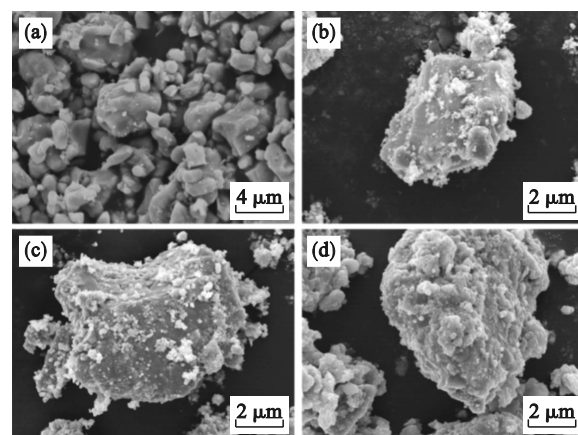


图2 ZGOC@ZnO随着 R 值变化的组织形貌
Fig. 2 Microstructure morphology of ZGOC@ZnO variation with R values

(a)—ZGOC; (b)— $R=3$; (c)— $R=5$; (d)— $R=7$.

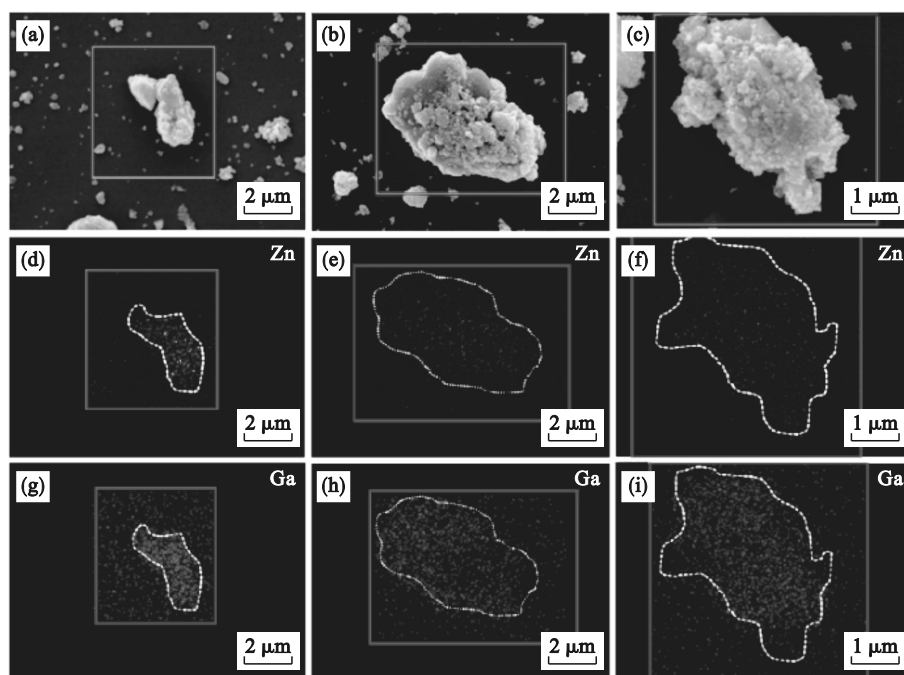


图3 ZGOC@ZnO的扫描形貌与Ga,Zn元素的EDS分析图

Fig. 3 Scanning morphology of ZGOC@ZnO and EDS analysis images of Ga and Zn elements

(a)~(c)—ZGOC@ZnO形貌; (d)~(f)—Zn元素分布; (g)~(i)—Ga元素分布.

图5为不同 R 值的ZGOC@ZnO的激发和发射光谱图.由图5a可见,不同 R 值的ZGOC@ZnO激发的光谱包含4个主要的激发带:位于254 nm处的激发峰源于 ZnGa_2O_4 基质中 $\text{VB}\rightarrow\text{CB}$ 的电子跃迁;位于280 nm处的激发峰源于 Cr^{3+} 的 ${}^4\text{A}_2\rightarrow{}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ 的电

子跃迁;位于约400 nm处的激发峰源于 Cr^{3+} 的 ${}^4\text{A}_2\rightarrow{}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ 的电子跃迁;位于约570 nm处的激发峰源于 Cr^{3+} 的 ${}^4\text{A}_2\rightarrow{}^4\text{T}_2$ 的电子跃迁.这些激发峰与漫反射光谱中的吸收峰相对应.由图5b可见,在254 nm激发下,ZGOC输出650~750 nm范

围内、以 700 nm 为中心的强而宽的近红外光,其源于 Cr^{3+} 的 ${}^3\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁. 当在 ZGOC 上包覆 ZnO 后, $R=3$ 的 ZGOC@ZnO 近红外发射强度降低了近 50%, 并且随着 R 值的进一步增大, 近红外发射强度逐渐降低. 在 $R=7$ 时, 近红外发射强度降低了近 75%. 因此, 包覆 ZnO 可以有效遮蔽近红外 ZGOC 荧光粉的发光.

图 6 为不同 R 值的 ZGOC@ZnO 在 254 nm 紫外光照射 5 min 后的发光对比图. 图 6a 为 ZGOC@ZnO 的实时和余辉图像. 由图 6a 可见, 通过紫外灯激发 5 min 后, 关闭紫外灯可以观察到超强的近红外余辉, 这种近红外余辉可以持续超过 100 s. 当在 ZGOC 上包覆 ZnO 后, 这种近红外余辉明显减弱, 并且随着 R 值的增大, 减弱效果逐渐增强; 由图 6b 可见, 在 20 s 内, 所有样品的余辉强度先快速降低, 随后缓慢降低. 并且随 R 值的增大, 余辉衰减曲线的初始强度明显下降, $R=7$ 的

ZGOC@ZnO 初始强度下降了近 80%. 因此, 包覆 ZnO 对 ZGOC 的近红外余辉现象具有显著的屏蔽效果.

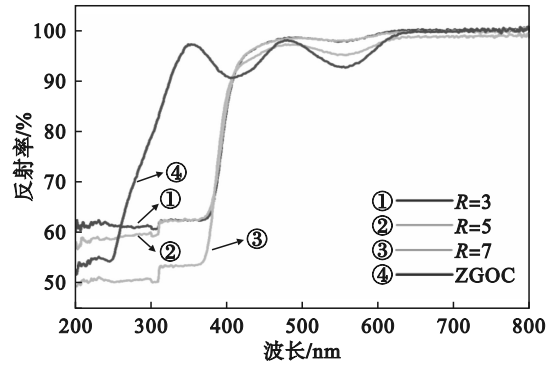


图 4 不同 R 值的 ZGOC@ZnO 在 254 nm 紫外光照射 5 min 后的 UV-Vis 漫反射光谱

Fig. 4 UV-Vis reflection spectra of ZGOC@ZnO with different R values after exposure to 254 nm ultraviolet light for 5 min

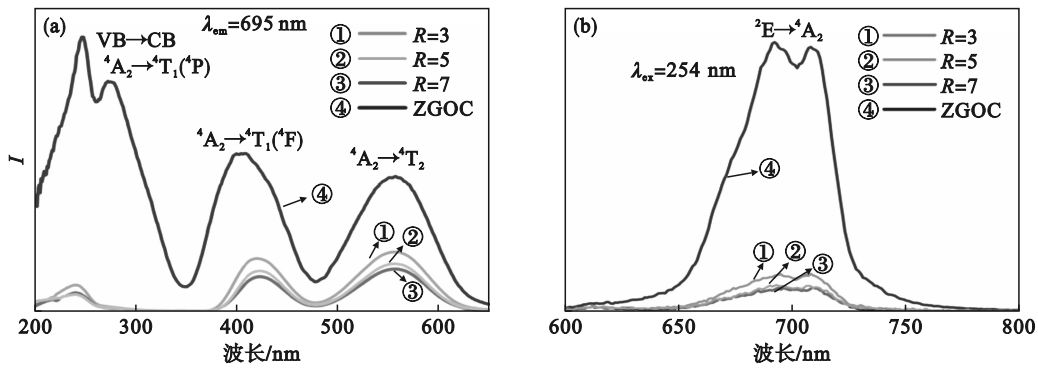


图 5 不同 R 值的 ZGOC@ZnO 的激发和发射光谱图

Fig. 5 Excitation and emission spectra of ZGOC@ZnO with different R values

(a)—激发光谱图; (b)—发射光谱图.

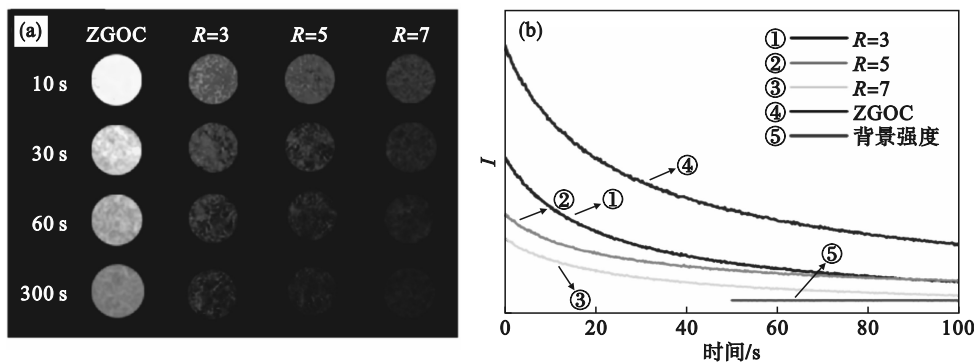


图 6 不同 R 值 ZGOC@ZnO 在 254 nm 紫外光照射 5 min 后的发光对比图

Fig. 6 Luminescence comparison diagram of ZGOC@ZnO with different R values after exposure to 254 nm ultraviolet light for 5 min

(a)—ZGOC@ZnO 的实时和余辉图像; (b)—ZGOC@ZnO 的余辉衰减曲线.

2.4 微环境对 ZGOC@ZnO 发光性能影响

图 7 为不同 R 值 ZGOC@ZnO 随微环境 pH 变

化, 经 254 nm 紫外光照射 5 min 后的实时近红外余辉图像. 由图 7a 可见, 在酸性微环境中浸泡

5 min 后,不同 R 值的 $\text{ZGOC}@\text{ZnO}$ 近红外余辉均有所增强,且近红外余辉信号强度随酸性增强而明显增强;由图 7b 可见,在碱性条件下也有类似

现象.因此, ZnO 外壳可随微环境 pH 变化发生快速溶解.

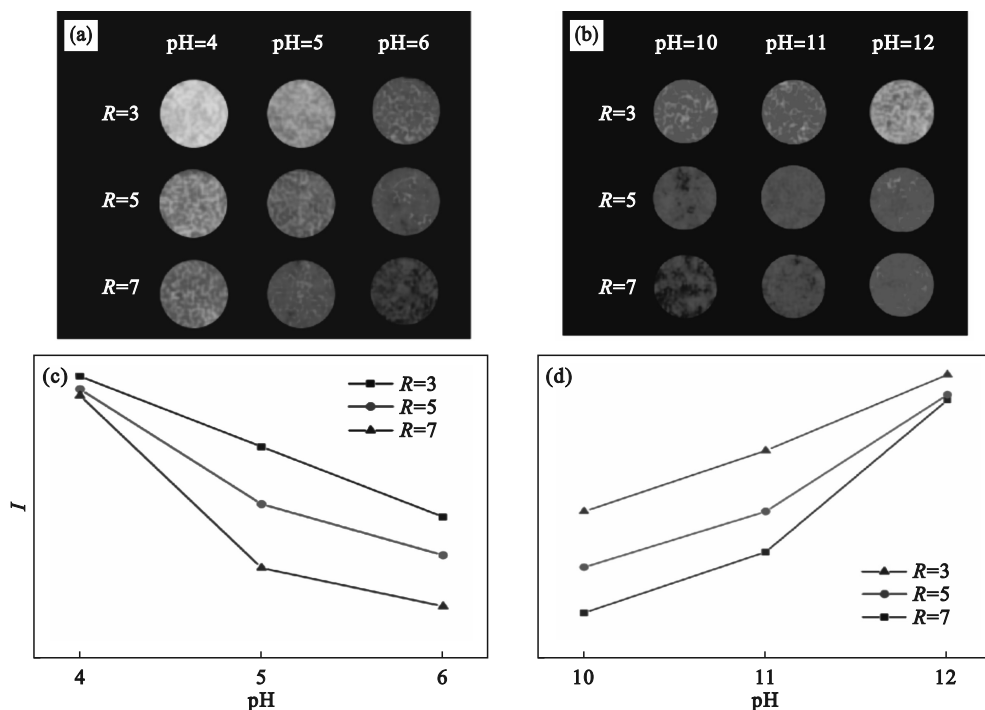


图 7 不同 R 值 $\text{ZGOC}@\text{ZnO}$ 随微环境 pH 的变化

Fig. 7 Variation of $\text{ZGOC}@\text{ZnO}$ with different R values with variation of pH in microenvironment

(a) —酸性微环境中浸泡 5 min; (b) —碱性微环境中浸泡 5 min;

(c) —酸性条件余辉相对强度线性图; (d) —碱性条件余辉相对强度线性图.

图 8 为 $\text{ZGOC}@\text{ZnO}$ 随浸泡微环境 pH 变化的 ZnO 外壳溶解模型图.由图 8 可见,随着浸泡微环境 pH 的变化, ZnO 外壳会发生溶解,从而暴露出内核的 ZGOC 材料.

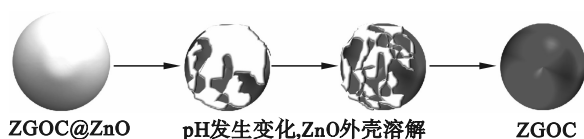


图 8 $\text{ZGOC}@\text{ZnO}$ 随微环境 pH 变化的 ZnO 外壳溶解模型图

Fig. 8 ZnO shell dissolution model diagram of $\text{ZGOC}@\text{ZnO}$ with variation of pH in microenvironment

图 9 为 $R=7$ 的 $\text{ZGOC}@\text{ZnO}$ 随微环境 pH 变化,经 254 nm 紫外光照射 5 min 后的近红外余辉衰减曲线.由图 9a 可见,在酸性条件下浸泡 5 min 后, $\text{ZGOC}@\text{ZnO}$ 的近红外余辉信号明显增强,且这种增强趋势随酸性增强而更加明显;由图 9b 可见,在碱性条件下浸泡 5 min 后, $\text{ZGOC}@\text{ZnO}$ 的近红外余辉也表现出类似的增强趋势.该结果与

图 7 的近红外余辉图像一致.

图 10 为 $R=7$ 的 $\text{ZGOC}@\text{ZnO}$ 在微环境中浸泡 5 min 后,随微环境 pH 变化的激发和发射光谱图.由图 10a 和图 10c 可见,在酸性环境中浸泡 5 min 后, $R=7$ 的 $\text{ZGOC}@\text{ZnO}$ 在 695 nm 处监测到的激发光谱与 254 nm 激发的发射光谱强度均增强,且这种光信号强度随酸性增强而增大,图 10e 为 400 nm 激发和 700 nm 发射波长的相对强度随酸性变化的函数曲线.由图可见,400 nm 激发和 700 nm 发射波长的相对强度均随酸性增强而增大,表明 ZnO 溶解速率随酸性环境增强而加快;由图 10b 和图 10d 可见,在碱性环境中浸泡 5 min 后, $R=7$ 的 $\text{ZGOC}@\text{ZnO}$ 在 695 nm 处监测到的激发光谱与 254 nm 激发的发射光谱强度也产生类似增强现象;图 10f 为 400 nm 激发和 700 nm 发射波长的相对强度随碱性变化的函数曲线.由图可见,400 nm 激发和 700 nm 发射波长的相对强度在碱性微环境中也有类似增强现象.这进一步说明 ZnO 对微环境 pH 变化具有很高敏感性.

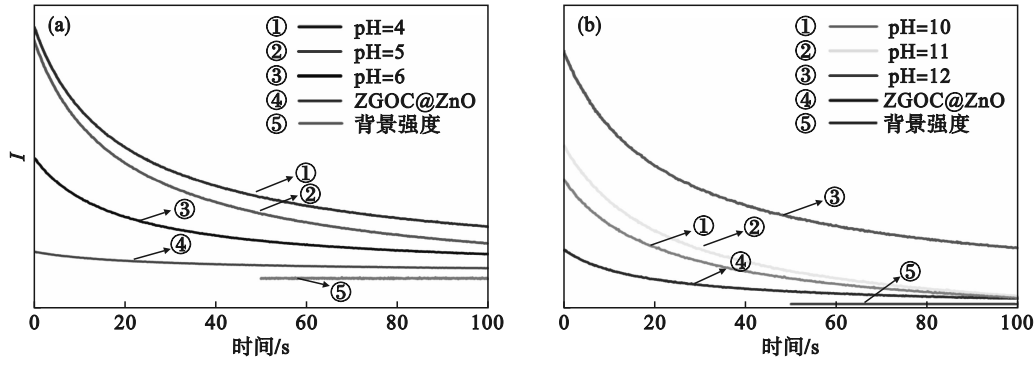


图 9 $R=7$ 的 ZGOC@ZnO 随微环境 pH 的变化, 在 254 nm 紫外光照射 5 min 后的近红外余辉衰减曲线
 Fig. 9 Near-infrared afterglow attenuation curves of ZGOC@ZnO ($R=7$) after exposure to 254 nm ultraviolet light for 5 min with variation of pH in microenvironment
 (a)—酸性微环境中浸泡 5 min; (b)—碱性微环境中浸泡 5 min.

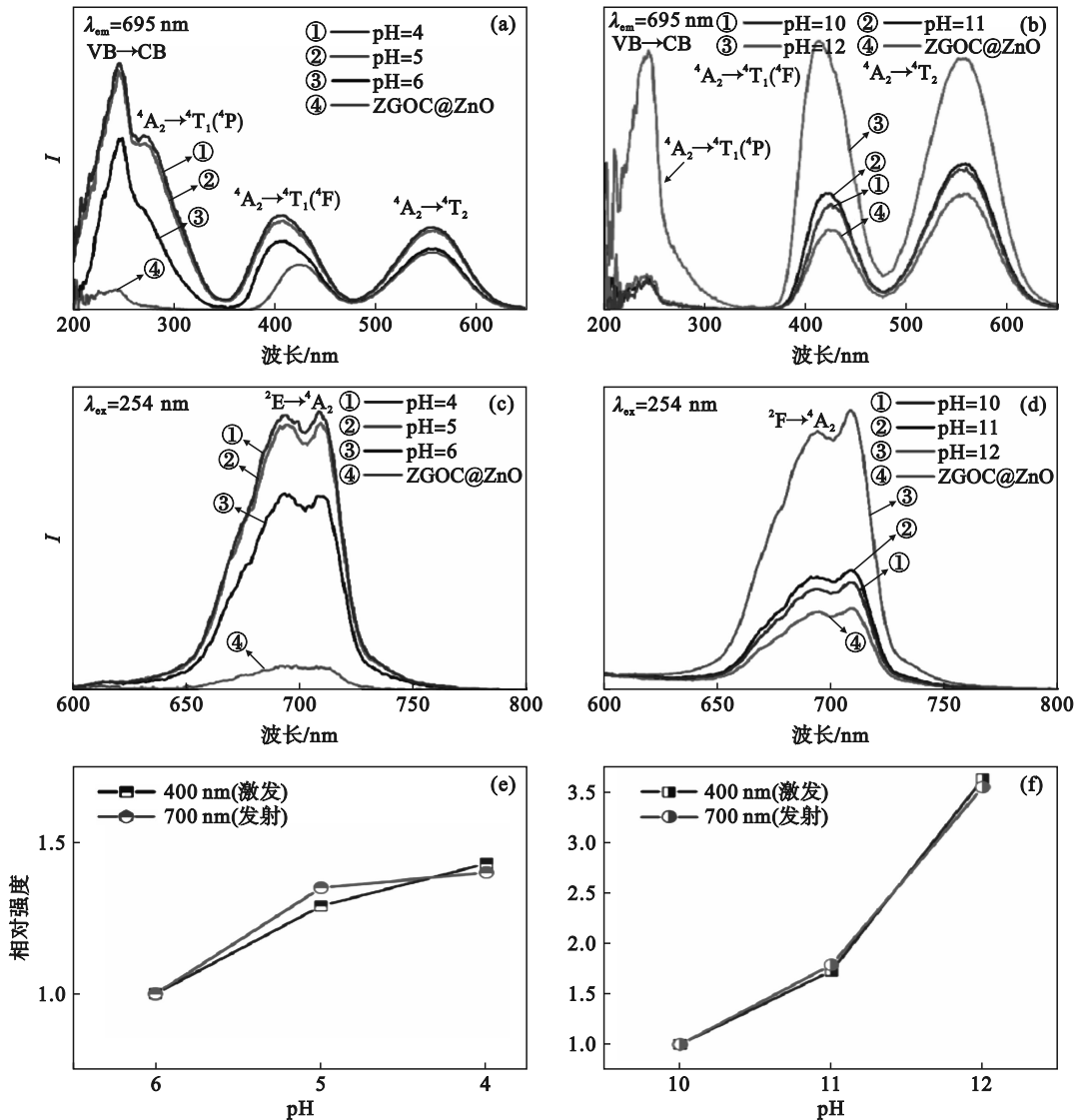


图 10 $R=7$ 的 ZGOC@ZnO 在微环境中浸泡 5 min 后, 随微环境 pH 变化的激发和发射光谱图
 Fig. 10 Excitation and emission spectra of ZGOC@ZnO ($R=7$) after soaking in microenvironment for 5 min with variation of pH in microenvironment
 (a)—酸性条件下的激发光谱图; (b)—碱性条件下的激发光谱图; (c)—酸性条件下的发射光谱图;
 (d)—碱性条件下的发射光谱图; (e)—400 nm 激发和 700 nm 发射波长的相对强度随酸性变化的函数曲线;
 (f)—400 nm 激发和 700 nm 发射波长的相对强度随碱性变化的函数曲线.

3 结 论

1) 采用高温固相法制备 ZGOC, 以二水合乙酸锌为锌源, 乙醇为溶剂成功制备 ZGOC@ZnO 复合材料, 通过改变锌源与 ZnGa₂O₄:Cr³⁺ 的 R 值实现 ZnO 厚度的调控。

2) ZnO 可以屏蔽紫外光的激发, 阻止 ZGOC 的近红外光发射, 紫外屏蔽效果随着 ZnO 的 R 值增大而增强。

3) ZGOC@ZnO 对微环境 pH 变化敏感, 可以快速响应 pH=4, 5, 6 和 pH=10, 11, 12 的微环境变化。

参考文献:

- [1] Blass G, Grabmaier B C. Luminescent materials [M]. Herdelberg: Springer-Verla, 1994: 1-9.
- [2] Wu S L, Pan Z F, Chen R F, et al. Long after glow phosphorescent materials [M]. Cham: Springer International Publishing, 2017: 1-153.
- [3] Pan Z W, Lu Y Y, Liu F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr³⁺-doped zinc gallogermanates [J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1): 58-63.
- [4] Zheng G S, Shen C L, Niu C Y, et al. Photooxidation triggered ultralong afterglow in carbon nanodots [J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 2365.
- [5] Zhuang Y X, Ueda J, Tanabe S. Tunable trap depth in Zn(Ga_{1-x}Al_x)₂O₄:Cr³⁺ red persistent phosphors: considerations of high-temperature persistent luminescence and photostimulated persistent luminescence [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(47): 7849-7855.
- [6] Zhao B Q, Zhu Q, Sun X D, et al. Co-doping Zn²⁺/Sn⁴⁺ in ZnGa₂O₄: Cr³⁺ for dynamic near-infrared luminescence and advanced anti-counterfeiting [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(12): 17000-17007.
- [7] Maldiney T, Bessière A, Seguin J, et al. The in vivo activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(4): 418-426.
- [8] Zhu Q, Xiahou J, Guo Y, et al. Zn₃Ga₂Ge₂O₁₀: Cr³⁺ uniform microspheres: template-free synthesis, tunable bandgap/trap depth, and in vivo rechargeable near-infrared-persistent luminescence [J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2019, 2(1): 577-587.
- [9] Zhuang Y, Ueda J, Tanabe S. Enhancement of red persistent luminescence in Cr³⁺-doped ZnGa₂O₄ phosphors by Bi₂O₃ codoping [J]. *Applied Physics Express*, 2013, 6(5): 052602.
- [10] Chenu S, Véron E, Genevois C, et al. Long-lasting luminescent ZnGa₂O₄: Cr³⁺ transparent glass-ceramics [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(46): 10002-10010.
- [11] Castaing V, Sontakke A D, Fernández-Carrion A J, et al. Persistent luminescence of ZnGa₂O₄: Cr³⁺ transparent glass ceramics: effects of excitation wavelength and excitation power [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, 2017(44): 5114-5120.
- [12] Bessière A, Jacquart S, Priolkar K, et al. ZnGa₂O₄:Cr³⁺: a new red long-lasting phosphor with high brightness [J]. *Optics Express*, 2011, 19(11): 10131-10137.
- [13] Zhu C H, Shi J, Xu S J, et al. Design and characterization of self-cleaning cotton fabrics exploiting zinc oxide nanoparticle-triggered photocatalytic degradation [J]. *Cellulose*, 2017, 24(6): 2657-2667.
- [14] Tsuzuki T, He R, Wang J, et al. Reduction of the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for UV protection applications [J]. *International Journal of Nanotechnology*, 2012, 9(10/11/12): 1017-1029.
- [15] Štrbac D, Aggelopoulos C A, Štrbac G, et al. Photocatalytic degradation of naproxen and methylene blue: comparison between ZnO, TiO₂ and their mixture [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 113: 174-183.
- [16] Jung K, Kyu R, Ho C, et al. SiO₂ coated platy TiO₂ designed for noble UV/IR-shielding materials [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(14): 16880-16885.
- [17] Li Z X, Tong L, Ma Y Q, et al. Fabrication of CeO₂/CaO nanocomposite as ultraviolet screening agent and its application in sunscreen [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(11): 20431-20440.
- [18] Muzata T S, Gebrekrstos A, Orasugh J T, et al. An overview of recent advances in polymer composites with improved UV-shielding properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(14): e53693.
- [19] Wang X G, Sun T S, Zhu H, et al. Roles of pH, cation valence, and ionic strength in the stability and aggregation behavior of zinc oxide nanoparticles [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 267: 110656.
- [20] Chen B L, Yazdani B, Benedetti L, et al. Fabrication of nanocomposite powders with a core-shell structure [J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 170: 116-127.