

## 硫化锌微米球的合成及其光催化性能

马晓品, 景志红, 丰奇, 陈莹, 耿小红

(曲阜师范大学化学与化工学院, 山东 曲阜 273165)

**摘要:** 以硫代乙酰胺为硫源, 采用传统的水热法和改进的均匀沉淀-水热法制备了ZnS微米球。对制备的样品进行了表征; 以紫外灯为光源, 染料罗丹明B、甲基橙、次甲基蓝为目标降解物, 考察了两种方法制备的ZnS微米球的光催化活性。结果表明: 改进的均匀沉淀-水热法条件温和, 制备的ZnS微米球形貌规则、尺寸均一。沉淀-水热法制备的样品具有较高的光催化活性, 在紫外光照射 170 min 后对罗丹明B的降解率达到 98%; 光照 130 min 后对甲基橙的降解率达到 95%。光照 110 min 后, 对亚甲基蓝的降解率达到 98%。其光催化性能明显优于传统水热法制备的ZnS微米球。

**关键词:** 硫化锌; 水热法; 均匀沉淀-水热法; 光催化性能

**中图分类号:** O614.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2015)01-XXXX

**网络出版时间:** **网络出版地址:**

## Synthesis and Photocatalytic Properties of Zinc Sulfide Microspheres

MA Xiaopin, JING Zhihong, FENG Qi, CHEN Ying, GENG Xiaohong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, Shandong, China)

**Abstract:** Zinc sulfide (ZnS) microspheres were synthesized via a conventional hydrothermal method and a modified homogeneous precipitation-hydrothermal method with thioacetamide as sulfur source, respectively. The prepared ZnS microspheres samples were characterized. The photocatalytic properties of the ZnS microspheres were evaluated via photocatalytic degradation of rhodamine-B, methyl orange and methylene blue under ultraviolet light. The results show that the ZnS microspheres with the regular shape and uniform size synthesized by the precipitation-hydrothermal method can be obtained under a mild reaction condition. Moreover, the ZnS microspheres sample synthesized by the precipitation-hydrothermal method has a greater photocatalytic activity. The photocatalytic degradation rates of the sample for rhodamine B under UV light irradiation for 170 min, 130 min and 110 min are 98%, 95% and 98%, respectively. The photocatalytic performance of ZnS microspheres synthesized by the modified precipitation-hydrothermal method is superior to that of the samples synthesized by the conventional hydrothermal method.

**Key words:** zinc sulfide; hydrothermal method; homogeneous precipitation-hydrothermal method; photocatalytic performance

作为最重要的II-VI族宽禁带半导体化合物材料之一, ZnS在光催化、光致发光、环境工程、红外窗口、传感器等方面都有着广泛的用途<sup>[1-6]</sup>。ZnS的合成方法有多种, 如水热法、均匀沉淀法、声化学法等<sup>[7-13]</sup>, 其中水热法具有操作简单、产量高、

晶粒结晶度好等优点。本文采用传统的水热法<sup>[13]</sup>及改进的均匀沉淀-水热法合成了ZnS微米球, 对其晶体结构、形貌、紫外光谱、荧光光谱进行了测试及分析。以常用的染料罗丹明B、甲基橙、次甲基蓝为目标降解物, 对两种产物的光催化性能进行了

**第一作者:** 马晓品(1992-), 女, 硕士研究生。

**通信作者:** 景志红(1965-), 女, 博士, 教授。

**收稿日期:** 2014-07-24。 **修订日期:** 2014-08-25。

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(21271115); 曲阜师范大学实验室开放基金重点资助项目(2013SK004)和曲阜师范大学校级教学改革项目(JG-ZZ12031)。

**Received date:** 2014-07-24. **Revised date:** 2014-08-25.

**First author:** MA Xiaopin (1992-), female, Master candidate.

E-mail: xiaopinma@126.com

Correspondent author: JING Zhihong (1965-), female, Ph.D., Professor.

E-mail: zhhjing@126.com

评价。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

实验用原料为硫代乙酰胺 (TAA)、醋酸锌 ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸锌 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )、罗丹明B、甲基橙、次甲基蓝, 均为分析纯试剂。

#### 1.1.1 水热法制备 ZnS 微米球

称取 0.419 3 g  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.143 5 g TAA溶于 80 mL蒸馏水中, 磁力搅拌至形成乳白色悬浊液, 将混合体系转入带有聚四氟乙烯内衬的 100 mL水热釜中, 于 150 °C的恒温烘箱中反应 6 h。取出反应釜自然冷却至室温, 离心、洗涤、干燥后得到ZnS微米球, 样品记为SA。

#### 1.1.2 均匀沉淀法-水热制备 ZnS 微米球

称取 1.652 9 g TAA溶于 100 mL蒸馏水中, 磁力搅拌使其溶解。称取 1.428 0 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 加入 1 mL的 $\text{HNO}_3$ 及 100 mL蒸馏水, 溶解后, 将此混合溶液与上述TAA溶液混合, 并在 26 °C水浴中保温 5 h后转入内衬聚四氟乙烯的水热釜中, 于 60 °C的恒温烘箱中反应 6 h。取出反应釜自然冷却至室温, 离心、洗涤、干燥后得到ZnS微米球, 样品记为SB。

### 1.2 样品测试

采用 Miniflex-600 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成。用 JSM-6700 型冷场发射扫描电子显微镜观察样品的表面形貌。用 JEOL-2100 型高倍透射电子显微镜观察样品的微观结构。采用 CARY-300 型紫外可见分光光度计和 F-7000 型荧光分光光度计分别测定产物的紫外吸收光谱和荧光光谱。用 752 型紫外分光光度计考察样品的光催化性能。

### 1.3 光催化反应

#### 1.3.1 紫外光下降解有机染料

光催化性能的测试在自制光催化反应仪中进行。实验时, 将 3 份 0.05 g的ZnS微米球分别加入到 100 mL浓度为 5 mg/L的罗丹明B、甲基橙和次甲基蓝溶液中, 磁力搅拌下进行 30 min的暗反应实验, 以达到光催化剂与有机染料溶液的吸附-解析平衡。然后用 20 W紫外灯照射 170 min, 每隔一定时间取一次样, 离心分离, 取上层清液, 采用分光光度计分别于 554、464、662 nm (分别为罗丹明B、甲基橙、

次甲基蓝的最大吸收波长)处测其吸光度。

#### 1.3.2 分析方法

根据 Bouguer-Lambert-Beer 定律:

$$A = \varepsilon bc \quad (1)$$

式中:  $A$  为溶液吸光度;  $\varepsilon$  为摩尔吸收系数;  $b$  为液层厚度;  $c$  为溶液浓度。由样品的吸光度求出染料溶液的浓度。染料的降解率  $R$  按照以下的式(2)计算:

$$R = (1 - c/c_0) \times 100\% \quad (2)$$

根据一级动力学关系式计算染料的光催化降解速率常数  $k$ <sup>[14]</sup>:

$$\ln(c/c_0) = -kt \quad (3)$$

式中:  $t$  为反应时间;  $c$  为反应时刻溶液中染料的浓度;  $c_0$  为染料溶液的初始浓度;  $k$  为反应速率常数。

## 2 结果与讨论

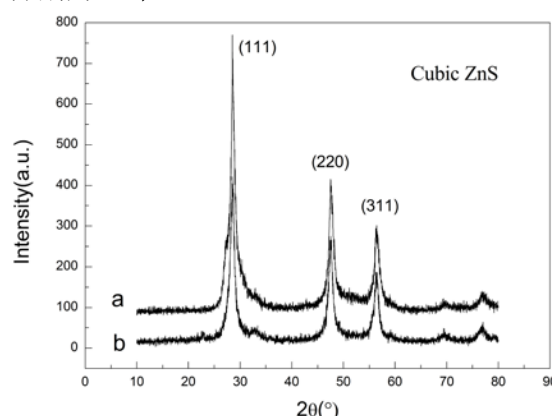
### 2.1 XRD 分析

图 1 分别为样品 SA 和样品 SB 的 XRD 谱。从图 1 可以看出, 两种方法合成的 ZnS 微米球的 XRD 谱基本一致, 3 个强衍射峰所对应的  $2\theta$  角 28.55°、47.49° 和 56.35° 与标准卡片 (JCPDS 65-1691) 相吻合, 分别对应于立方相 ZnS 的 (111)、(220) 和 (311) 晶面。衍射峰中没有其他杂质峰出现, 并且衍射峰尖锐, 表明样品纯度高, 结晶好。与样品 SA 相比, 样品 SB 的衍射峰较窄、衍射强度稍弱。

由 Scherrer 公式计算样品的平均晶粒粒径  $D$ :

$$D = 0.89\lambda / \beta \cos\theta \quad (4)$$

式中:  $\lambda$  为 X 射线波长;  $\beta$  为衍射峰半峰宽;  $\theta$  为衍射半角。计算得知, 样品 SA 和样品 SB 的平均晶粒粒径分别为 13 和 14 nm。



a—Samples SA; b—Samples SB

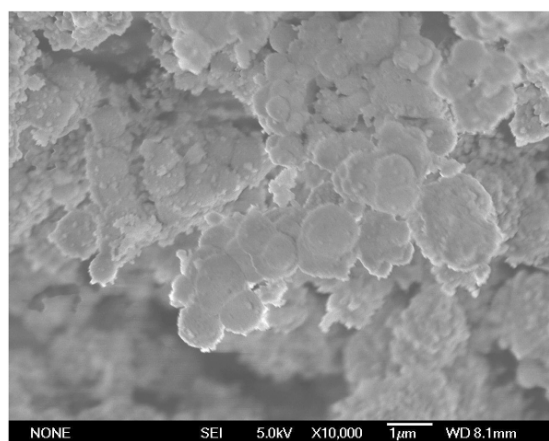
Samples SA and SB were prepared by hydrothermal method and homogeneous precipitation-hydrothermal method, respectively.

图 1 ZnS 样品的 XRD 谱

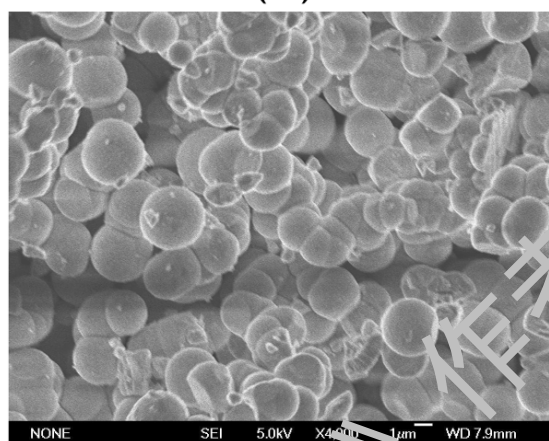
Fig. 1 XRD spectra of ZnS samples

## 2.2 样品形貌分析

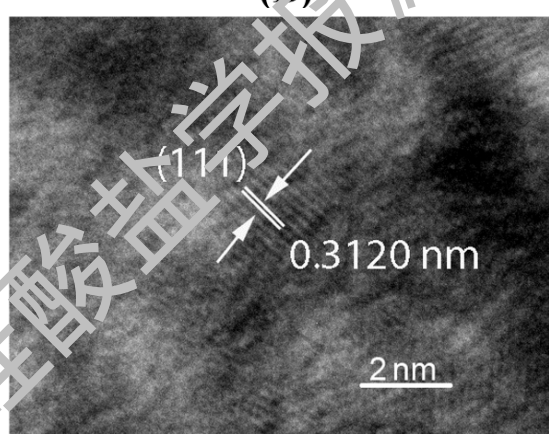
图 2 为 ZnS 样品的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 和高倍透射电子显微镜 (HRTEM) 照片, 其中图 2a 和图 2b 分别为样品 SA 和 SB 的 FESEM 照片。



(A)



(B)



(C)

(c) HRTEM of sample SB

(a) FESEM of sample SA; (b) FESEM of sample SB;

图 2 ZnS 样品的 FESEM 和 HRTEM 照片

Fig. 2 FESEM and HRTEM photographs of ZnS samples

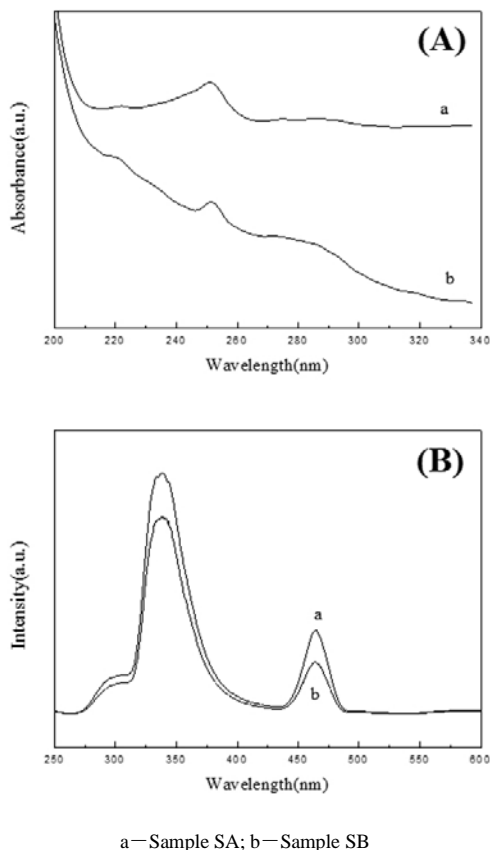
从图 2a 可以看出, 样品 SA 的颗粒为近球形, 直径约为  $1\ \mu\text{m}$ 。观察到的颗粒尺寸与 XRD 计算的尺寸不同, 是由于 ZnS 纳米微粒在水热过程中, 为降低体系能量而聚集, 形成了微米级大球<sup>[6]</sup>。从图 2a 可明显观察到细小颗粒聚集成大球的情况。从图 2b 可见, 样品 SB 颗粒为表面光滑的球形, 其直径约为  $2\ \mu\text{m}$ 。与样品 SA 相比, 样品 SB 形貌规则、尺寸均一、分散性较好。原因是在样品 SA 的制备过程中, 溶液混合均匀后立即进行水热反应, 体系升温太快, 形成了过多的晶核, 造成反应物浓度的下降, 降低了晶核的生长速率, 大量细小的晶粒聚集, 团聚现象严重; 在样品 SB 的制备过程中, 先将反应液在  $26^\circ\text{C}$  中保温 5h, 缓慢形成晶核, 再进行水热处理使晶核生长, 将晶体的成核阶段和生长阶段分离, 得到的 ZnS 微米球尺寸均一、分散性好<sup>[15]</sup>。

图 2c 为均匀沉淀-水热法制备的 ZnS 样品 SB 的 HRTEM 照片。从图 2c 可以看到清晰的晶格条纹。晶面间距为  $0.3120\ \text{nm}$  对应于立方相 ZnS (111) 晶面的晶面间距值, 与理论值  $0.3123\ \text{nm}$  (JCPDS 65-1691) 相吻合, 证明样品 SB 结晶度良好<sup>[16]</sup>。

## 2.3 光谱分析

图 3 为 ZnS 样品的紫外 (UV) 吸收光谱和荧光光谱, 图 3a 为样品 SA 和 SB 在紫外区的吸收光谱。从图 3a 可以看出, 样品 SA 和 SB 的吸收峰位基本相同, 大约在  $252\ \text{nm}$  处。与 ZnS 体相材料 (最强吸收峰在  $335\ \text{nm}$  处) 相比, ZnS 微米球的最强吸收峰发生了蓝移, 这是由纳米材料的量子尺寸效应引起的<sup>[17]</sup>。与样品 SA 相比, 样品 SB 的吸收峰变窄, 并且有轻微红移。这主要是由于颗粒尺寸的增加, 颗粒的内部应力将会增加, 引起能带结构的改变, 以及使电子波函数重叠增加, 进而导致吸收峰变窄, 吸收峰发生红移<sup>[8]</sup>。

图 3b 为样品 SA 和 SB 的荧光光谱, 激发波长为  $230\ \text{nm}$ 。由图 3b 可以看出, ZnS 有 2 个发射峰, 其中  $333\ \text{nm}$  附近的峰是 ZnS 颗粒带边吸收所对应的 LUMO-HOMO (highest occupied molecular orbital-lowest unoccupied molecular orbital) 电子跃迁, 为带带跃迁发射<sup>[18,19]</sup>。另 1 个是在  $462\ \text{nm}$  左右, 对应于 ZnS 的表面缺陷态发射峰, 主要是由 ZnS 晶格中的表面缺陷造成的。缺陷密度越大, 荧光光谱强度越强。从图 3b 还可以看出, 样品 SA 的表面缺陷态发射峰荧光强度高于样品 SB, 这是由于样品 SA 晶格较不完整, 含有较多的表面缺陷造成的<sup>[20]</sup>。

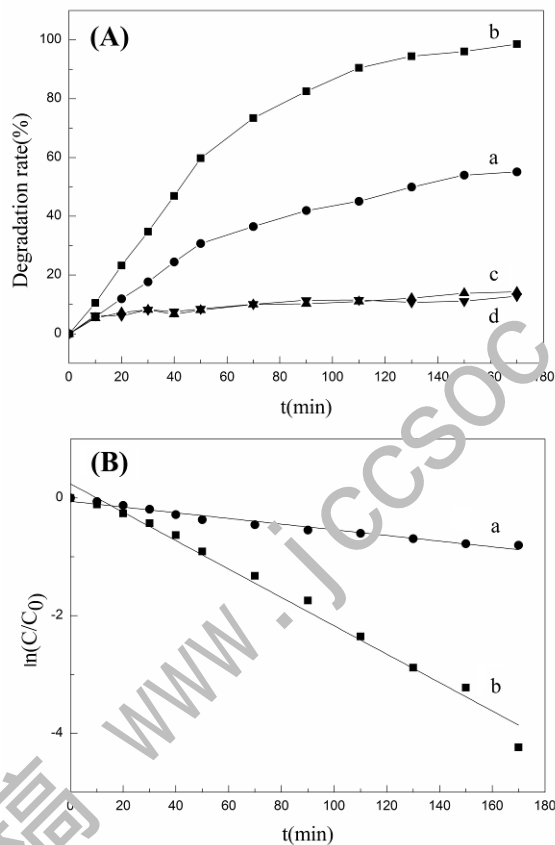


(a) UV absorption spectra; (b) Photoluminescence spectra  
图3 ZnS 样品的 UV 吸收光谱和荧光光谱  
Fig. 3 UV absorption and Photoluminescence spectra of ZnS samples

## 2.4 光催化性能分析

**2.4.1 紫外光下罗丹明B的降解** 图4为紫外光下ZnS样品对罗丹明B的光催化降解曲线和降解罗丹明B的一级动力学曲线。图4a为紫外光下样品SA和SB对罗丹明B的光催化降解曲线。从图4a可以看出，在无光催化剂或无紫外光时罗丹明B基本不发生降解，只是催化剂对染料的物理吸附，说明紫外光和光催化剂是罗丹明B降解的必要条件。从图4可见，均匀沉淀-水热法制备的样品SB对罗丹明B具有更良好的光催化效果，170 min后罗丹明B的降解率达到了95%，水热法制备的样品SA在整个光催化过程中对罗丹明B的降解率明显低于样品SB。

图4b为样品SA和SB对罗丹明B光催化降解的一级动力学曲线。从图4b可以看出， $\ln(c/c_0)$ 与 $t$ 的线性关系良好，表明罗丹明B光催化降解速率方程符合一级反应动力学方程 $\ln(c/c_0) = -kt$ 。拟合直线的斜率为表观反应速率常数 $k$ 。

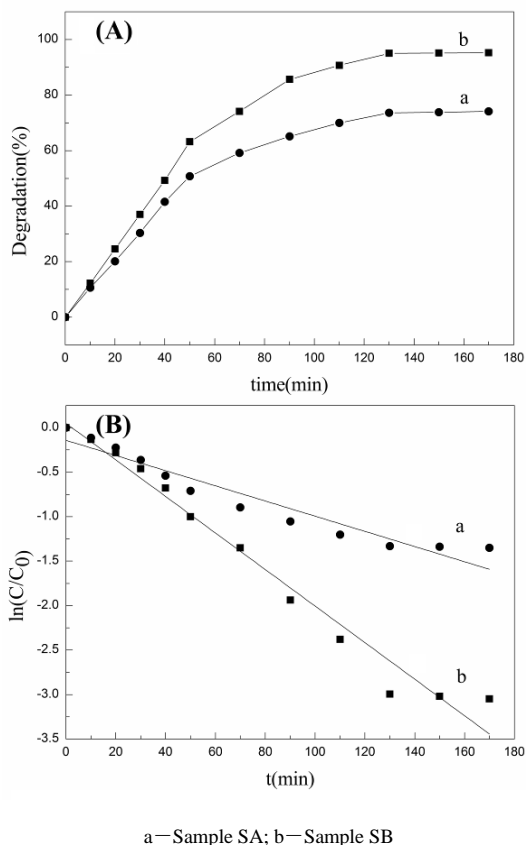


a—Sample SA; b—Sample SB; c—Without catalyst; d—Without UV light.  
(a) Degradation curves; (b) First-order kinetics curves  
图4 紫外光下ZnS样品降解罗丹明B曲线与其一级动力学曲线

Fig. 4 Degradation curves of ZnS samples for Rhodamine-B solution under UV light and its First-order kinetics curves  
 $t$ —Illumination time.

**2.4.2 紫外光下甲基橙的降解** 图5为紫外光下ZnS样品对甲基橙的光催化降解曲线和一级动力学曲线。图5a为样品SA和SB对甲基橙的光催化降解曲线。从图5a可以看出，紫外光照130 min后，样品SB对甲基橙的降解率已经达到95%，在相同条件下样品SA对甲基橙的降解率为74%。

图5b为样品SA和SB对甲基橙光催化降解的一级动力学曲线。从图b可以看出， $\ln(c/c_0)$ 与 $t$ 的线性关系良好，表明甲基橙光催化降解速率方程符合一级反应动力学方程 $\ln(c/c_0) = -kt$ 。



(a) Degradation curves; (b) First-order kinetics curves

图5 紫外光下 ZnS 样品降解甲基橙曲线与其一级动力学曲线

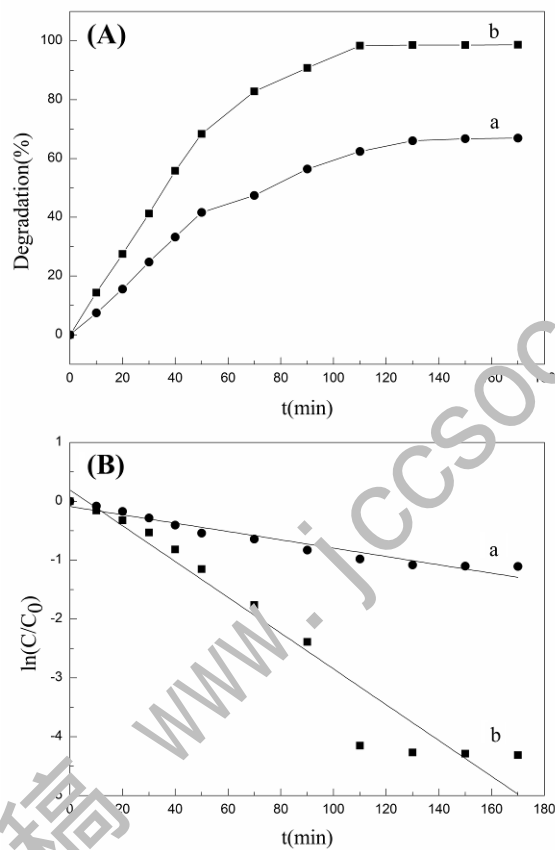
Fig. 5 Degradation curves of ZnS samples for methyl orange solution under UV light and its first-order kinetics curves

### 2.4.3 紫外光下次甲基蓝的降解

图 6 为紫外光下 ZnS 样品对亚甲基蓝的光催化降解曲线和一级动力学曲线。图 6a 为 SA 和 SB 对次甲基蓝的光催化降解曲线。从图 6a 可以看出，紫外光照 110 min 后，样品 SB 对亚甲基蓝的降解率已经达到 98%，在相同条件下样品 SA 对甲基橙的降解率为 67%。

图 6b 为样品 SA 和样品 SB 对亚甲基蓝光催化降解的一级动力学曲线。从图 6b 可以看出， $\ln(c/c_0)$  与  $t$  的线性关系良好，表明亚甲基蓝光催化降解速率方程符合一级反应动力学方程  $\ln(c/c_0) = -kt$ 。

表 1 为样品 SA 和样品 SB 光催化降解 3 种有机染料的一级动力学方程。从表 1 可以看出，样品 SA 降解罗丹明 B、甲基橙及亚甲基蓝的速率常数分别为 0.004 82、0.008 53 和 0.007 08/min；样品 SB 降解罗丹明 B、甲基橙及亚甲基蓝的速率常数分别为 0.024 12、0.020 55 和 0.030 41/min。可以看出，样品 SB 对有机染料的降解速率明显大于样品 SA。



(a) Degradation curves; (b) First-order kinetics curves

图6 紫外光下 ZnS 样品降解亚甲基蓝曲线与其一级动力学曲线

Fig. 6 Degradation curves of ZnS samples for methylene blue solution under UV light and its first-order kinetics curves

表 1 ZnS 样品对有机染料光催化降解的一级动力学方程

Table 1 First-order kinetics equations of photocatalytic degradation of ZnS samples for organic dyes

Organic dye	First-order kinetics equations	
	Sample SA	Sample SB
Rhodamine-B	$\ln(c/c_0) = -0.05836 - 0.00482t$	$\ln(c/c_0) = 0.23971 - 0.02412t$
Methyl orange	$\ln(c/c_0) = -0.14104 - 0.00853t$	$\ln(c/c_0) = 0.04952 - 0.02055t$
Methylene blue	$\ln(c/c_0) = -0.0877 - 0.00708t$	$\ln(c/c_0) = 0.19314 - 0.03041t$

## 3 结 论

1) 分别以硫代乙酰胺、醋酸锌为硫源和锌源，采用水热法，150 °C 反应 6h，制备了颗粒尺寸为 1 μm 的 ZnS 微米球。该样品在紫外光照下对有机染料罗丹明 B、甲基橙及亚甲基蓝均有一定的降解效果，降解速率常数分别为 0.004 82、0.008 53 和 0.007 08/min。

2) 分别以硫代乙酰胺、硝酸锌为硫源和锌源，

采用均匀沉淀-水热法, 60°C反应 6h, 合成了颗粒尺寸为 2 μm 的 ZnS 微米球。该样品在紫外光下对有机染料罗丹明 B、甲基橙及亚甲基蓝均有很好的降解效果, 降解速率常数分别为 0.024 12、0.020 55 和 0.030 41/min。

3) 采用均匀沉淀-水热法制备的 ZnS 微米球, 尺寸均匀, 结晶度高, 分散性好, 在紫外光照射下对有机染料罗丹明 B、甲基橙和亚甲基蓝的降解率均高于水热法制备的 ZnS 微米球。

#### 参考文献:

- [1] CHEN D G, HUANG F, REN G Q, et al. ZnS nano-architectures: photocatalysis, deactivation and regeneration [J]. *Nanoscale*, 2010, 2(10): 2062-2064.
- [2] 张玉芹, 赵高凌, 韩高荣. 枝蔓晶硫化锌的水热合成[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(7): 892-896.  
ZHANG Yuqin, ZHAO Gaoling, HAN Gaorong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2005, 33(7): 892-896
- [3] DAVAR F, MOHAMMADIKISH M, LOGHMAN-ESTARKI M R, et al. Synthesis of spherical ZnS based nanocrystals using thioglycolic assisted hydrothermal method [J]. *Crystengcomm*, 2012, 14(21): 7338-7344.
- [4] FANG X S, ZHAI T Y, GAUTAM U K, et al. ZnS nanostructures: from synthesis to applications [J]. *Prog Mater Sci*, 2011, 56(2): 175-287.
- [5] FANG X S, WU L M, HU L F. ZnS nanostructure arrays: a developing material star [J]. *Adv Mater*, 2011, 23(5): 585-598.
- [6] 赵荣祥, 李秀萍, 徐铸德. 离子液体对超声法制备硫化锌颗粒的光催化性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(4): 518-522.  
ZHAO Rongxiang, LI Xiuping, XU Zhude, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2012, 40(4): 518-522.
- [7] 李吉蓉, 黄剑锋, 曹丽云, 等. 超声功率对合成 ZnS 纳米晶的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(11): 1843-1846.  
LI Jirong, HUANG Jianfeng, CAO Liyun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2009, 37(11): 1843-1846
- [8] 吴晓, 汪浩. ZnS 微米球的制备及其光催化性能研究 [J]. *无机化学学报*, 2010, 26(3): 453-458.  
WU XIAO, WANG Hao. *Chin J Inorg Chem (in Chinese)*, 2010, 26(3): 453-458.
- [9] DANDIA A, PAREWA V, JAIN A K, et al. Step-economic, efficient, ZnS nanoparticle-catalyzed synthesis of spirooxindole derivatives in aqueous media: Via Knoevenagel condensation followed by Michael addition[J]. *Green Chem*, 2011, 13(8): 2135-2145.
- [10] LIU N C, ZHENG W, HAO C H, et al. A synthetic method for transition-metal chalcogenide nanocrystals [J]. *Chem-Eur J*, 2009, 15(8): 1870-1875.
- [11] FANG C L, ZHANG W Q, ZOU G F, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of ZnS microspheres and hollow nanospheres [J]. *Mater Chem Phys*, 2007, 103(1): 24-27.
- [12] LIU S L, LI H L, YAN L. Synthesis and photocatalytic activity of three-dimensional ZnS/CdS composites[J]. *Mater Res Bull*, 2013, 48(9): 3328-3334.
- [13] 葛明, 吴伟, 徐斌, 等. ZnS 纳米球的水热法合成及其光催化性能 [J]. *南开大学学报: 自然科学版*, 2009, 41(6): 33-38.  
GE Ming, WU Wei, XU Bin, et al. *Acta Sci Natur Univ Nankaiensis (in Chinese)*, 2009, 41(6): 33-38.
- [14] 王春英, 江桐桐, 周丹, 等. 掺铁钨酸铋的制备及光催化降解罗丹明 B 的研究[J]. *江西理工大学学报*, 2013 (1): 7-12.  
WANG Chunying, JIANG Tongtong, ZHOU Dan, et al. *J Jiangxi Univ Sci Technol (in Chinese)*, 2013 (1): 7-12
- [15] WILHELMY D M, MATIJEVIĆ E. Preparation and properties of monodispersed spherical-colloidal particles of zinc sulphide [J]. *J Chem Soc Faraday Trans 1*, 1984, 80(3): 563-570.
- [16] QUAN Z, WANG Z, YANG P, et al. Synthesis and characterization of high-quality ZnS, ZnS: Mn<sup>2+</sup>, and ZnS: Mn<sup>2+</sup>/ZnS (core/shell) luminescent nanocrystals[J]. *Inorg Chem*, 2007, 46(4): 1354-1360.
- [17] 汤化伟, 李珍. 硫化锌微米球的水热合成和光催化性能[J]. *Eng. 人工晶体学报*, 2012, 41(1): 125-129.  
TANG Huawei, LI Zhen. *J Synth Cryst(in Chinese)*, 2012, 41(1): 125-129.
- [18] 纪健强, 周灵德, 李小甫, 等. 纳米硫化锌分子沉积膜制备与光谱分析[J]. *武汉理工大学学报*, 2008, 30(1): 13-16.  
JI Jianqiang, ZHOU Lingde, LI Xiaofu, et al. *J Wuhan Univ Technol (in Chinese)*, 2008, 30(1): 13-16.
- [19] 徐丽云. 水热法合成 ZnS 基纳米发光材料[D]. 河北大学, 2008.  
XU Liyun. *Synthesis of ZnS based nano-luminescent materials by hydrothermal method(in Chinese, Dissatation)*. Baoding: Hebei University, 2008.
- [20] 余长林, 杨凯, 操芳芳, 等. 水热合成 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/ZnO 异质结型光催化剂及其光催化性能[J]. *无机材料学报*, 2012, 26(11): 1157-1163.  
YU Changlin, YANG Kai, Cao Fangfang, et al. *J Inorg Mater(in Chinese)*, 2012, 26(11): 1157-11.

---

《硅酸盐学报》作者初稿 [www.jccsoc.com](http://www.jccsoc.com)