[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201207101

www.whxb.pku.edu.cn

ZnO/In₂O₃复合空心球的制备及其光电催化葡萄糖降解性能

李卫兵^{1,*} 补钰煜¹ 于建强^{2,*}(¹青岛科技大学环境与安全工程学院, 山东 青岛 266042; ²青岛大学纤维新材料与现代纺织重点实验室, 山东 青岛 266071)

摘要: 通过葡萄糖协助的水热以及随后的退火处理两步法成功制备了系列 ZnO/In₂O₃ 复合空心球. X射线衍射(XRD)谱表明, 经 500 °C 退火制得的 ZnO/In₂O₃ 复合空心球中的 ZnO 以非晶态存在, 但是随着退火温度的提高, 其逐渐转变为纤锌矿结构. 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和透射显微镜(TEM)结果表明, ZnO/In₂O₃ 复合材料具有空心球结构, 复合纳米颗粒之间结合紧密. 将 ZnO/In₂O₃ 复合空心球组装成薄膜光电极, 研究了其光电催化降解葡萄糖的性能. 结果表明, 700 °C 退火处理的 ZnO/In₂O₃ 复合空心球薄膜电极可产生最高的光致电流密度. 通过光致发光光谱(PL)发现, 与 ZnO 或 In₂O₃ 空心球相比, ZnO/In₂O₃ 复合空心球的发光强度猝灭效果明显. 这是由于复合材料中晶界处产生的 *p-n* 结电场, 降低了光生电子-空穴对的复合几率, 从而使更多的光生电子可迁移到电极表面.

关键词: ZnO/In₂O₃; 复合空心球; 光电化学; 催化降解

中图分类号: O643

Preparation of ZnO/In₂O₃ Composite Hollow Spheres and Their Photoelectrocatalytic Properties to Glucose Degradation

LI Wei-Bing^{1,*} BU Yu-Yu¹ YU Jian-Qiang^{2,*}

(¹Faculty of Environment and Safety, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong Province, P. R. China; ²Key Laboratory of New Fiber Materials and Modern Textile, Qingdao University, Qingdao 266071, Shandong Province, P. R. China)

Abstract: A series of materials consisting of ZnO/In₂O₃ composite hollow spheres were successfully prepared by a two-step process involving D-glucose-assisted hydrothermal and annealing treatments. X-ray diffraction (XRD) patterns suggested that ZnO semiconductors formed in these materials were amorphous, the annealing temperatures were lower than 500 °C, however, they converted to a wurtzite structure with higher annealing temperatures. Examination by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) confirmed the hollow sphere morphology of these materials. In addition, the ZnO and In₂O₃ nanoparticles within the spheres were found to interact closely. The photoelectrocatalytic properties of these materials with regard to glucose decomposition were investigated by depositing samples onto indium tin oxide (ITO) glass to fabricate thin-film photoelectrodes. The highest photo-induced degradation current density was observed with the film annealed at 700 °C. Photoluminescence (PL) spectra clearly showed quenching of the luminescence intensity of these ZnO/In₂O₃ composite hollow spheres. The *p-n* junction at the interface between the ZnO and In₂O₃ nanoparticles evidently reduced the recombination of photogenerated electron and holes, enhancing electron transfer to the surface of the photoelectrode.

Received: March 26, 2012; Revised: July 9, 2012; Published on Web: July 10, 2012.

*Corresponding authors. LI Wei-Bing, Email: lwbing@qust.edu.cn; Tel: +86-13706426046. YU Jian-Qiang, Email: jianqyu@qdu.edu.cn; Tel: +86-532-83780370; Fax: +86-532-85955529.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20973097) and National Key Basic Research Program of China (973) (2009CB220000).

国家自然科学基金(20973097)及国家重点基础研究发展规划项目(973) (2009CB220000)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

Key Words: ZnO/In₂O₃; Composite hollow sphere; Photoelectrochemistry; Catalysis degradation

1 引言

空心球结构的金属氧化物半导体,如TiO₂、ZnO、WO₃等¹⁻⁴由于具有较大的比表面积,在光催化污染物降解领域引起广泛的关注.传统的金属氧化物微纳米空心球一般采用二氧化硅、⁵高分子聚合物、⁶⁻⁸碳颗粒(硬模板)⁹等模板法制备.通过将适当的金属半导体前驱体沉积或逐层自组装到模板上,然后采用高温烧结、酸碱腐蚀等方式去除模板,即可得到金属半导体空心结构.近年来,一种新颖而简单的金属半导体空心球制备技术引起科研工作者的关注.首先, Sun¹⁰和 Yu¹¹等在180 °C下水热处理右旋葡萄糖,葡萄糖经脱水缩聚形成直径为1 μm左右的碳球.随后 Titirici等¹²将可溶性金属硝酸盐与右旋葡萄糖共混,金属离子与葡萄糖分子羟基以范德华力连接,经过水热脱水便形成了碳-金属离子共混微米球体,最后通过高温处理去除碳核得到金属氧化物半导体空心球.通过此方法可制备Fe₂O₃、Co₃O₄、NiO₂、In₂O₃、WO₃等半导体空心球.

ZnO半导体¹³⁻¹⁵的禁带宽度为3.2 eV,由于其光催化性能比TiO₂更优异,因此被广泛地认为是有希望的光催化剂之一. In₂O₃已被应用于制造铟锡氧化物(ITO)透明导电玻璃,¹⁶是一种间接禁带的可见光吸收半导体材料(禁带宽度为2.8 eV). ZnO与In₂O₃纳米晶体接触后, Zn²⁺和In³⁺通过晶体界面分别扩散进入对方晶格,当Zn²⁺进入In₂O₃纳米晶体后引起In₂O₃半导体 p 型掺杂,同时In³⁺扩散进入ZnO晶体引起ZnO半导体 n 型掺杂,于是在ZnO/In₂O₃晶体界面处将形成 $p-n$ 结电场,这有利于复合半导体光致电子空穴的分离,从而提高复合材料的整体光催化降解性能.¹⁷

在本实验中,我们将硝酸锌、硝酸铟和右旋葡萄糖(AR, 国药试剂)按一定比例共混制备前驱体溶液,通过水热反应以及高温烧结制备了ZnO/In₂O₃复合空心球结构材料.研究了它们对葡萄糖光电化学催化降解葡萄糖的性能.

2 实验部分

2.1 ZnO/In₂O₃复合空心球的合成

分别称取1.00 g六水合硝酸锌和1.02 g硝酸铟(锌与铟的物质的量比为1:1),溶解于60 mL的去离子水中.称取物质的量5倍于硝酸铟与硝酸锌物质

的量之和的葡萄糖6.07 g溶解于上述混合溶液中,并搅拌1 h.将制备好的前驱体移入总容积为100 mL的聚四氟乙烯水热反应釜中,180 °C下水热反应24 h.水热反应结束后,过滤,反复用去离子水水洗,乙醇漂洗,真空80 °C干燥4 h.最后在空气气氛下,分别在500–800 °C下退火4 h(升降温速率均为5 °C·min⁻¹),制得系列样品.制备单一相的ZnO和In₂O₃空心球的方法与制备ZnO/In₂O₃复合空心球类似,只需将锌、铟离子按等物质的量换算成为纯锌离子或纯铟离子,其它步骤保持不变.

2.2 ZnO/In₂O₃复合空心球的表征

通过X射线衍射(XRD)分析仪(D/MAX-2500/PC, 日本理学)表征了系列样品的晶相组成;通过场发射电子扫描显微镜(FE-SEM, JSM-6700F, 日本电子)观察产品的表面形貌以及粒径大小;通过透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F, 日本电子)观察了样品的空心球结构以及复合颗粒的结合;采用X射线能量色散谱(EDS, INCA Energy, 牛津仪器)测试了复合材料元素组成.使用紫外-可见漫反射光谱仪(TU-1901, 普析通用)表征了样品的光吸收特性;通过荧光光谱仪(Fluoro Max-4, HORIBA Jobin Yvon)表征了系列样品的光致发光强度.

2.3 ZnO/In₂O₃复合空心球光电极的制备

尺寸为1 cm×1.3 cm的ITO导电玻璃经过丙酮、去离子水超声清洗后在干燥空气气流中完全干燥,随后使用透明胶带在ITO导电面上沿边长为1.3 cm一面密封0.3 cm,使得余下导电面为1 cm×1 cm.称量20 mg制备好的样品置于玛瑙研钵中,加入0.5 mL无水乙醇,反复研磨至匀浆,随后量取0.2 mL匀浆刮涂到导电玻璃的导电面上,接着将另一块1 cm×1 cm导电玻璃反扣在已涂覆浆料的导电玻璃上,使用红外压片器在20 MPa的压力下将匀浆压实.然后将两块导电玻璃分开,移除透明胶带,置于马弗炉中400 °C下处理1 h.最后,通过导电银胶将一段铜导线连接在裸露的导电玻璃处,使用AB胶将导电玻璃裸露部分完全覆盖,即可制得薄膜光电极.

2.4 ZnO/In₂O₃复合空心球光电极光致电流的测试

采用两电极体系使用CHI 660D电化学工作站,以ZnO/In₂O₃复合空心球光电极为工作电极,大面积铂片为对电极,在0.1 mol·L⁻¹ NaNO₃+0.01 mol·L⁻¹

图1 光致催化降解电流密度-时间($J-t$)曲线测试装置图

Fig.1 Schematic of testing setup for the photo-induced catalysis degradation current density-time ($J-t$) curve

RE: reference electrode; CE: counter electrode; WE: working electrode

葡萄糖电解液中, 300 W 模拟日光光源照射下, 常温常压下测试了系列样品光电极的光致电流密度-时间($J-t$)曲线. 之前, Zhao¹⁸和 Zhang¹⁹等通过三电极体系完成了 TiO₂ 光电极在相同的电解液中光电化学降解葡萄糖的测试, 已经证实这是一种可行的测试光催化材料光电化学催化降解性能的简便准确的方法. 但是在他们的体系中, 采用了传统的三电极体系, 在进行 $J-t$ 曲线测量过程中, 通过电化学工作站向光电极施加一定的偏压, 这势必造成光电极极化而对催化降解性能形成干扰. 在本实验中, 我们采用两电极体系, 在未加偏压的条件下, 测试了光电极与对电极之间的光致耦合电流密度, 用以表征系列材料的光电化学催化降解性能, 具体原理和连接见图 1.

3 结果与讨论

图 2 为 ZnO, In₂O₃ 空心球以及在不同温度下退火得到的 ZnO/In₂O₃ 复合空心球材料的 XRD 图谱. ZnO 空心球经过 500 °C 烧结后表现为纤锌矿晶型, 同时 In₂O₃ 空心球表现出立方相晶体结构. 但经过 500 °C 退火的 ZnO/In₂O₃ 复合空心球的 XRD 衍射特征峰显示只有 In₂O₃ 立方相晶型存在, 而没有出现 ZnO 纤锌矿结构, 此结果与 Wang 等¹⁷的研究结果一致. 这可能是在 500 °C 下 In₂O₃ 立方相晶型优先结晶, 从而抑制了 ZnO 的结晶过程. 提高退火温度到 600 °C 后, 可以观察到 ZnO 纤锌矿结构衍射峰开始出现, 并且随着热处理温度提高到 700 和 800 °C, 其衍射强度有所增强. 这说明较高的热处理温度有利

图2 ZnO 和 In₂O₃ 空心球以及经过不同温度退火得到的 ZnO/In₂O₃ 复合空心球的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of ZnO and In₂O₃ hollow spheres and ZnO/In₂O₃ composite hollow sphere annealed at various temperatures

于 ZnO/In₂O₃ 复合空心球中两种半导体成分同时结晶.

图 3 为 ZnO 和 In₂O₃ 空心球以及在不同温度下退火得到的 ZnO/In₂O₃ 复合空心球材料的 SEM 图以及经 700 °C 热处理得到的 ZnO/In₂O₃ 复合空心球的 EDS 图谱. 图 3a 为 In₂O₃ 空心球经过 500 °C 热处理得到的微观形貌, 图像表明, In₂O₃ 空心球颗粒直径分布并不均匀, 平均直径大约为 1.5 μm, 球体表面由密实的光滑结块或褶皱组成. 图 3b 为经 500 °C 烧结制备的 ZnO 空心球, 可以看到直径约为 1.5 μm 的空心球由大量 ZnO 纳米颗粒组成, 球体表面较 In₂O₃ 空心球体更为疏松, 同时伴有纳米孔洞出现. 由两种金属硝酸盐混合并最终在 500 °C 下烧结制备的 ZnO/In₂O₃ 复合空心球, 如图 3c 所示, 平均直径为 1 μm 左右, 较 ZnO、In₂O₃ 空心球直径有所减小, 同时表面由纳米颗粒组成, 且致密程度介于 ZnO 空心球和 In₂O₃ 之间, 此现象表明复合体系中 In₂O₃ 成分的引入导致空心球表面纳米颗粒结块的趋势. 经过 700 °C 高温处理得到的 ZnO/In₂O₃ 复合空心球, 如图 3d 所示, 空心球球体直径进一步缩小, 表面由大量疏松纳米颗粒组成, 进一步将热处理温度提高到 800 °C 以后, 如图 3e 所示, 复合空心球结构趋于解体, 空心球体转变为由大量纳米小颗粒组成的不规则蓬松体. 以上现象说明伴随着烧结温度的升高, 空心球球体逐渐收缩, 当收缩到达一定程度后, 空心球体趋于解体. 图 3f 为经 700 °C 烧结得到的 ZnO/In₂O₃ 复合空心球的 EDS 图, 由于在进行 EDS 测试时, 复合材料是负载在硅片上进行的, 所以图谱中会出现 Si 元素的谱线. 另外, 除 Si 元素以外, 图谱上

图3 (a) In₂O₃空心球, (b) ZnO空心球及经(c) 500 °C, (d) 700 °C, (e) 800 °C退火得到的ZnO/In₂O₃复合空心球的SEM图和(f)经700 °C退火得到的ZnO/In₂O₃的EDS图谱

Fig.3 SEM images of (a) In₂O₃ hollow sphere, (b) ZnO hollow sphere; ZnO/In₂O₃ composite hollow sphere annealed at (c) 500 °C, (d) 700 °C, (e) 800 °C and (f) energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) of ZnO/In₂O₃ annealed at 700 °C

出现了Zn、In、O三种元素. 结合700 °C烧结得到ZnO/In₂O₃复合空心球的XRD衍射图谱, 可以知道复合材料中确实有ZnO和In₂O₃两种半导体存在.

图4为经过700 °C退火制备的ZnO/In₂O₃复合空心球结构的TEM图片. 从图4a中可以发现, 大量的纳米小颗粒组成了直径为1 μm左右的空心球结构, 空心球体壁厚为100 nm左右. 在高倍放大下(图4b), 可见大量直径小于20 nm的微小颗粒分布在较大直径颗粒的周围. 虽然无法确定颗粒是ZnO或In₂O₃, 但是可以肯定的是, 在两相纳米颗粒的交界

图4 经700 °C退火制备的ZnO/In₂O₃复合空心球的TEM图片

Fig.4 TEM images of the ZnO/In₂O₃ composite hollow sphere annealed at 700 °C

面形成了紧密的接触, 这有利于复合材料晶界处p-n结电场的形成.

为了考察复合空心球材料的光电催化性能, 将制备好的系列样品制成薄膜光电极, 并采用两电极体系通过电化学工作站在未加偏压的情况下, 测试了各个样品光电极光电化学降解葡萄糖的光致*J-t*曲线. 图5a为In₂O₃空心球光电极的光致电流曲线. 可以发现, 当光电极在光源的照射下, 几乎没有光电流产生, 表明在In₂O₃空心球光电极上几乎没有葡萄糖的降解反应进行. 造成其光电催化降解效率低的原因可能有如下三点: 首先由于In₂O₃空心球表面结构过于平整致密(如图3a), 导致材料吸附葡萄糖能力下降; 同时电解液很难在如此致密的材料表面上进行交换, 这也会导致电极反应进一步减弱; 最后, 光生电子在通过非纳米化的半导体体相材料向ITO电极传递过程中转移电阻率很大, 大量光生电子空穴将在传递过程中复合, 使得电子寿命缩短, 光电转化效应降低.

图5b为ZnO空心球光电极的*J-t*曲线, 在光照激发条件下可以激发约10 μA·cm⁻²的光致电流密度, 图5c和5d分别为通过500和600 °C烧结得到

图5 在(a) In_2O_3 空心球, (b) ZnO 空心球及经(c) 500 °C, (d) 600 °C, (e) 700 °C, (f) 800 °C 退火得到的 $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合空心球上光电化学降解葡萄糖的电流密度-时间($J-t$)曲线

Fig.5 Current density-time ($J-t$) curves of photoelectrochemically catalytic degradation of glucose over (a) In_2O_3 hollow sphere, (b) ZnO hollow sphere; $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ composite hollow sphere annealed at (c) 500 °C, (d) 600 °C, (e) 700 °C, (f) 800 °C

的 $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合空心球材料制备的光电极 $J-t$ 曲线. 可以看出, 在光照开始的瞬间, 光电流迅速增大, 但是在随后的 10 s 左右时间内, 光电流迅速下降. 产生这种现象的原因可能是通过 500、600 °C 烧结得到的 $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合空心球材料表面较为致密 (见图 3c), 葡萄糖或电解液在材料表面吸附较少, 所以在光照开始瞬间, 光致空穴迅速氧化吸附在材料表面的葡萄糖而产生较大的光电流, 但随后由于葡萄糖吸附较少, 提供给光致空穴氧化的葡萄糖牺牲剂很快消耗减少, 由于葡萄糖在电解液中液相传质速度慢于空穴的氧化速度, 所以补充的葡萄糖分子数量不足, 光致空穴被半导体材料的深能级捕获概率增大, 从而导致光致空穴与电子发生复合的几率增大, 因此光电流会逐渐降低, 并最终下降至较低的稳定值. 此时, 光电极反应速度受葡萄糖在电解液中的扩散速度控制. 通过 500、600 °C 烧结得到的 $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合空心球光电极获得的稳定光生电流密度为 $15 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 较 ZnO 空心球电极有小幅增加. 当退火温度上升至 700 °C 后, 如图 5e 所示, 光激发电流达到了 $120 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 并且未观察到电子空穴迅速复合现象, 而是光电流呈现一个缓慢的降低过程. 这是由于复合空心球表面纳米颗粒化, 同时表面疏松多孔 (见图 3d), 从而使葡萄糖分子在材料表面的吸、脱附速度得到提高. 同时, 由于在 700 °C 烧结得到的复合空心球材料中 ZnO 以纤锌矿结构的结晶态出现, 一方面可以降低 ZnO 半导体的缺陷中心, 提高电子传导率; 另一方面, ZnO 与 In_2O_3 都表现

为结晶态, 有利于 Zn^{2+} 和 In^{3+} 在晶界处相互扩散, 形成更多的 $p-n$ 结, 提高了电极的光电转换效率. 当把烧结温度提高到 800 °C 以后, 我们发现电极的光电流密度下降至 $40 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右. 结合图 3e 可以看出, 此时的复合空心球趋于破裂, 过于疏松的结构造成了半导体纳米晶之间连接不紧密, 导致了光生电子转移电阻增大, 从而引起光致电流密度下降.

从图 5e 中可以看到另一个现象, 经 700 °C 退火的复合空心球制备的光电极在受到光激发的瞬间可以产生非常大的光电流密度, 但是这个光生电流密度并不稳定, 而是随着光照时间的延长逐渐呈下降趋势. 造成这种现象的原因可能有两种: 其一为复合空心球结构中 ZnO 不稳定, 随着光照时间的延长而分解, 从而导致光生电流密度下降; 另一个可能的原因是吸附在空心球材料表面的葡萄糖捕获光生空穴而被氧化的速度大于葡萄糖在电解液中的扩散速度, 所以随后造成了光生电流密度下降, 其中后一种原因可能性更大. 为了证实这种假设, 将电解液中的葡萄糖电解质替换为等物质的量的甲醇或 Na_2S 小分子进行实验, 结果如图 6 所示. 可以看出在含 Na_2S 或甲醇的电解液中, 其 $J-t$ 曲线并未像在葡萄糖电解液中一样随光照时间延长逐渐呈下降趋势, 而是可以形成稳定的光生电流. 由于含 Na_2S 或甲醇两种小分子在电解液中较葡萄糖具有更快的迁移速度, 所以经 700 °C 退火的复合空心球制备的光电极在图 5e 中的现象说明复合光电极在葡萄糖电解液中的光电催化降解过程主要是受葡萄糖的迁移速度控制, 而并非是由于 ZnO 不稳定

图6 经 700 °C 退火 $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合空心球制备的光电极在不同电解质中的 $J-t$ 曲线

Fig.6 $J-t$ curves over photoelectrodes fabricated by $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ hollow sphere annealed at 700 °C in various electrolytes

(a) Na_2S ; (b) glucose; (c) methanol

图7 (a) ZnO、(b) In₂O₃空心球及(c)经700 °C退火的ZnO/In₂O₃复合空心球的紫外-可见漫反射光谱

Fig.7 UV-Vis diffuse reflection spectra of (a) ZnO, (b) In₂O₃ hollow spheres, and (c) ZnO/In₂O₃ composite hollow sphere annealed at 700 °C

造成的。

图7为ZnO、In₂O₃空心球以及经过700 °C烧制得到的ZnO/In₂O₃复合空心球结构的UV-Vis漫反射光谱。可以发现, ZnO空心球的吸收边在400 nm左右, In₂O₃空心球吸收边在480 nm左右, 而ZnO/In₂O₃复合空心球吸收边在450 nm左右。这说明复合空心球对可见光有部分的吸收。

图8示出了ZnO、In₂O₃空心球以及经过700 °C烧结制备的ZnO/In₂O₃复合空心球结构的光致发光光谱特征。可以看出, 特别是在紫外光区, In₂O₃空心球发光强度最强, ZnO空心球次之, 而ZnO/In₂O₃复合空心球的发光强度得到了明显的猝灭。这说明复合空心球中光生电子-空穴(e⁻-h⁺)对再复合的几率明显下降。由于在ZnO和In₂O₃的界面处形成了有效的p-n结电场, 这种电场效应有效地增强了光生电子-空穴对的分离效率, 从而增强了其光电催化效率。

图8 (a) ZnO、(b) In₂O₃空心球及(c)经700 °C退火的ZnO/In₂O₃复合空心球的光致发光曲线

Fig.8 Photoluminescence curves of (a) ZnO, (b) In₂O₃ hollow spheres, and (c) ZnO/In₂O₃ composite hollow sphere annealed at 700 °C

图9 ZnO/In₂O₃复合空心球结构增强光电化学降解行为的机理图

Fig.9 Schematic diagram of the mechanism for the enhancement of photo-electrochemical degradation behavior of ZnO/In₂O₃ composite hollow sphere

图9示出了ZnO/In₂O₃复合空心球增强光电催化降解性能的理论推断图。当光线从导电玻璃背面入射后, 透过ITO导电玻璃, 入射到复合空心球材料制备的薄膜光电极, 与普通的纳米晶颗粒薄膜不同, 由于空心球的中空结构, 光线可以在其薄膜内反复衍射, 这样可以增大对光子的吸收率, 减少光的透射; 另外, ZnO和In₂O₃在晶界处形成p-n结, 在p-n结电场的驱动下, 光生电子空穴可以得到有效分离, 电子向氧化锌迁移, 而空穴向氧化铟迁移, 光生电子空穴复合的几率得到有效抑制。光生空穴转移到半导体表面, 将吸附在其上的葡萄糖氧化成二氧化碳和水, 同时光生电子通过材料体相向基底转移, 并通过外接导线迁移到铂电极上, 将水电离出来的氢离子或者溶解氧还原。

4 结论

通过葡萄糖协助的水热和后续的焙烧处理两步法成功制备了ZnO/In₂O₃复合空心球。当退火温度在500 °C时, ZnO/In₂O₃复合空心球中只存在In₂O₃立方相结构, 而ZnO为非晶相。但当温度升到600 °C以上, ZnO/In₂O₃复合空心球表现为纤锌矿和立方相的混合结晶相。光电催化葡萄糖降解的结果表明, 经过700 °C退火处理的ZnO/In₂O₃复合空心球具有最强的光电催化性能。这是由于空心球表面结构的疏松多孔、半导体结晶度的提高以及p-n结电场的建立。

References

- (1) Shen, W. H.; Zhu, Y. F.; Dong, X. P.; Gu, J. L.; Shi, J. L. *Chem. Lett.* 2005, 34 (6), 840. doi: 10.1246/cl.2005.840

- (2) Wang, X.; Hu, P.; Yuan, F. L.; Yu, L. J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (17), 6706.
- (3) Li, X. L.; Lou, T. J.; Sun, X. M.; Li, Y. D. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (17), 5442. doi: 10.1021/ic049522w
- (4) Wu, L. Z.; Zhi, J. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, *23*, 1173. [吴良专, 只金芳. 物理化学学报, **2007**, *23*, 1173.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20070807
- (5) Salgueirino-Maceira, V.; Spasova, M.; Farle, M. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (6), 1036. doi: 10.1002/adfm.200400469
- (6) Shiho, H.; Kawahashi, N. *Colloid & Polymer Science* **2000**, *278* (3), 270. doi: 10.1007/s003960050043
- (7) Caruso, F.; Spasova, M.; Saigueirino-Maceira, V.; Liz-Marzan, L. M. *Adv. Mater.* **2001**, *13* (14), 1090. doi: 10.1002/1521-4095(200107)13:14<1090::AID-ADMA1090>3.0.CO;2-H
- (8) Kawahashi, N.; Persson, C.; Matijevic, E. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1* (4), 577. doi: 10.1039/jm9910100577
- (9) Xia, Y. D.; Mokaya, R. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (30), 3126. doi: 10.1039/b502558c
- (10) Sun, X. M.; Li, Y. D. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2004**, *43* (5), 597. doi: 10.1002/anie.200352386
- (11) Yu, S. H.; Cui, X. J.; Li, L. L.; Li, K.; Yu, B.; Antonietti, M.; Colfen, H. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (18), 1636. doi: 10.1002/adma.200400522
- (12) Titirici, M. M.; Antonietti, M.; Thomas, A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3808. doi: 10.1021/cm052768u
- (13) Sakthivel, S.; Neppolian, B.; Shankar, M. V.; Arabindoo, B.; Palanichamy, M.; Murugesan, V. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *77*, 65. doi: 10.1016/S0927-0248(02)00255-6
- (14) Khodja, A. A.; Sehili, T.; Pilichowski, J. F.; Boule, P. *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *141*, 231. doi: 10.1016/S1010-6030(01)00423-3
- (15) Wang, X. Y.; Dong, G. F.; Qiao, J.; Duan, L.; Wang, L. D.; Qiu, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 2049. [王小燕, 董桂芳, 乔娟, 段炼, 王立铎, 邱勇. 物理化学学报, **2010**, *26*, 2049.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100631
- (16) Xiao, L. X.; Duan, L. Q.; Chai, J. Y.; Wang, Y.; Chen, Z. J.; Qu, B.; Gong, Q. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 749. [肖立新, 段来强, 柴俊一, 王芸, 陈志坚, 曲波, 龚旗煌. 物理化学学报, **2011**, *27*, 749.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110310
- (17) Wang, Z. Y.; Huang, B. B.; Dai, Y.; Qin, X. Y.; Wang, P.; Liu, H. X.; Yu, J. X. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4612. doi: 10.1021/jp8107683
- (18) Zhang, S. Q.; Wen, W.; Zhang, H. Z.; Zhao, H. J. *J. Photochem. Photobiol. A* **2009**, *208*, 97. doi: 10.1016/j.jphotochem.2009.09.001
- (19) Wang, J.; Han, Y. H.; Feng, M. Z.; Chen, J. Z.; Li, X. J.; Zhang, S. Q. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 416. doi: 10.1007/s10853-010-4863-z