DOI：10.19789/j.1004-9398.2022.05.010
文献引用：顾修全，欧雪梅，陈正．表面Au改性增强ZnO光阳极性能实验设计[J]．首都师范大学学报（自然科学版），2022，43（5）：65-70+96.
GU X Q，OU X M，CHEN Z. Experimental design of surface Au modification to enhance the performance of ZnO photoanode[J]. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2022，43（5）：65-70+96.

表面Au改性增强ZnO光阳极性能实验设计*

顾修全，欧雪梅，陈　正**

（中国矿业大学材料与物理学院，江苏 徐州　221116）

摘要：设计了一种新型的半导体光电化学性能实验，该光电化学系统是由ZnO纳米棒阵列光阳极、Pt对电极、饱和甘汞参比电极以及电解液构成．首先，运用水热法在氟掺杂氧化锡（FTO）导电基体材料上生长结构有序的ZnO纳米棒阵列，然后采用光沉积的方法在ZnO纳米棒表面沉积适量纳米Au颗粒得到Au/ZnO纳米棒阵列．通过扫描电子显微镜分析材料的微观形貌，利用紫外-可见光漫反射吸收光谱、光电化学和电化学阻抗谱等方法测试分析ZnO光电极材料的各项性能．证实了通过在ZnO阵列上负载合适浓度的Au颗粒会显著改善其光电响应，降低其界面电荷转移电阻．该实验不仅能培养本科生严谨的科学研究态度，而且能开发其创新潜能，提高其解决复杂工程问题的能力．

关键词：光电化学；水热法；ZnO；纳米棒阵列
中图分类号：TM23

Experimental design of surface Au modification to enhance the performance of ZnO photoanode*

GU Xiuquan，OU Xuemei，CHEN Zheng**

（School of Materials Science and Engineering，China University of Mining and Technology，Xuzhou Jiangsu　221116）

Abstract：A new experiment of semiconductor photoelectrochemical（PEC）property is designed. The PEC system is composed of ZnO nanorod array photoanode，Pt counter electrode，saturated calomel electrode and electrolyte. Firstly，ZnO nanorod arrays with ordered structure were grown on fluorine doped tin oxide（FTO）conductive substrate by hydrothermal method，and then Au/ZnO nanorod arrays were obtained by an appropriate amount of nano Au particles were deposited on the surface of ZnO nanorods by photodeposition method. The microstructure of the materials was analyzed by scanning electron microscope，and the properties of ZnO photoelectrode materials were tested and analyzed by UV-Vis diffuse reflection absorption spectroscopy，photoelectrochemistry and electrochemical impedance spectroscopy. It was confirmed that loading Au particles with appropriate concentration on ZnO nanorod arrays would significantly improve its photoelectric response and reduce its interfacial charge transfer resistance. The experiment can not only cultivate the rigorous scientific research attitude of undergraduates，but also develop their innovative potentials and enhance their abilities to solve

收稿日期：2021-11-29
* 中国矿业大学教学研究项目（2020ZX21）
** 通信作者：chenzheng1218@163.com

complex engineering problems.

Keywords: photoelectrochemistry; hydrothermal; ZnO; nanorods arrays
CLC: TM23

0 引 言

能源和环境一直是人类生存和发展的关键条件,开发利用新能源是实现人类社会可持续发展的必然要求.太阳光中蕴含着大量能量,利用太阳能是解决能源枯竭问题的关键突破口.光伏发电能够将太阳能转化为电能,已经实现大范围商业应用,但光伏发电产生的电量因天气、季节和时间而改变,为克服光伏电力能量不稳定,需增加电力存贮装置,将不稳定的电力存储到各种电化学电池中,这将增大光伏应用成本[1].为了减小工业生产电能的中间损耗,可以将太阳能直接转换为化学能,例如氢能[2-3].早在1972年,Fujishima和Honda[4]证实在紫外光激发下TiO_2电极能够分解水产氢.据美国能源部预计,只有当太阳能产氢装置同时具备稳定运行>10年和分解水效率10%的条件,才有商业应用价值.目前还没有任何一种材料或装置能同时满足这2个条件,高效可见光催化剂需要有合适的导价带位置、较窄的带隙和优良的载流子分离效率等特征.ZnO带隙、带边位置均与TiO_2相近,但前者具有较好的电子迁移效率和较高的氧化还原电位,在光降解、光催化分解水和光电传感器等方面有深入研究[5-8].研究表明,单独的ZnO仅对蓝紫光有光电响应,而对于占太阳能能量95%以上的可见光和红外光则无任何响应.改善ZnO等半导体材料对可见光的响应,提高电子空穴分离效率是构建高效能量转换系统的关键.研究人员证实贵金属材料(如Au、Pt和Pd等)有独特的光吸收性能——等离子激元共振增强效应,适当粒径的贵金属颗粒能够吸收特定范围的可见光,产生局域离子体效应,从而产生较多的“热电子”注入到半导体基体材料中,以增强其光电化学性能.因此,在ZnO光阳极上负载Au纳米颗粒是提高其可见光或太阳光辐照下光电化学性能(光电流)的有效途径.

近年来,中国矿业大学材料科学与工程专业遵循“以培养人才为中心,以社会需求为导向,以持续改进为保障”的总体思路进行教学研究和改革.基于此,按照工程教育专业认证的要求引入具体的课程实验,注重学生解决复杂工程问题能力的培养,把学生的实践学习效果作为教学水平的评价标准.以新能源材料实验为例,这是一门颇受本科生欢迎的专业实践课程,共有16.0学时,分别设置了电催化、光电催化、太阳能电池、锂离子电池、燃料电池和超级电容器等实验模块.通过传授学生动手组装电极、光伏电催化和锂离子电池等器件,促进较好地消化课堂所学知识,深入了解各种新能源器件的工作原理和优缺点,对于学生今后的生产实习、走向生产岗位或继续深造有很大帮助.

中国矿业大学材料与物理学院近年来一直注重科研平台建设和本科、硕士研究生实践能力培养,在半导体光催化、光电化学领域取得了丰硕的成果,每年均有多篇高质量学术论文发表.然而,这些学术成果似乎远离学生的学习过程,尤其是很少出现在本科生的实验教学中.为了使学生能够了解和亲身体验最新研究成果,本文介绍一种能用于本科生实验教学的表面Au改性增强ZnO光阳极性能实验.近年来,关于材料学科的实验教学改革也取得不少成果,展树中和杨浩[9]设计出一种基于CdS纳米棒的新型光催化制氢实验,将新的学术研究成果引入本科生的实验教学中,调动了学生学习积极性;王兆波等[10]通过热塑性硫化胶的形状记忆材料综合实验,让大学生系统地掌握橡胶的配合与混炼等实验技能,从而提高其运用理论知识解决实践问题的能力.然而,目前针对半导体材料的制备以及光电化学性能评价的实验教学改革仍很缺乏,而该实验科目对于本科生理解材料物理性能等专业课知识以及国家“碳中和”政策十分必要.因此,本文创新实验教学项目,为学生提供了一次了解半导体材料制备、表征和用于分解水产氢应用的机会.在本实验中,首先运用氟掺杂氧化锡(fluorine doped tin oxide,FTO)导电玻璃上生长ZnO纳米棒阵列,然后采用光沉积的方法在ZnO纳米棒阵列上沉积纳米Au颗粒.综合运用扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)、紫外-可见光分光光度计(ultraviolet-visible,UV-Vis)、光电化学(photoelectrochemistry,PEC)和电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy,EIS)等测试方法研究评价纳米Au颗粒改性前后ZnO纳米阵列样品微观形貌

和性能的变化,从而探究影响半导体材料光电化学(光电催化)性能的内在机制.

1　实　验

1.1　实验主要仪器和试剂

(1)仪器.电子天平(FA1004,上海舜宇恒平),磁力搅拌器(HJ6,常州白塔新宝仪器厂),马弗炉(KSL-1200,合肥科晶),烘箱(DHG-9076A,上海精宏),匀胶机(KW-4A,中科院微电子所),电化学工作站(CH-660E,上海晨华),氙灯光源(500 W,北京畅拓光源公司),扫描电子显微镜(S8220,日本日立集团),紫外-可见光漫反射光谱仪(Cary 300,美国安捷伦),离心机(TGL15B,上海安亭科学仪器厂).

(2)药品.分析纯醋酸锌($(CH_3COO)_2Zn$)、无水乙醇(C_2H_5OH)、六水合硝酸锌($Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$)、六次甲基四胺($C_6H_{12}N_4$)和氯金酸($HAuCl_4\cdot 4H_2O$)购自上海国药化学试剂有限公司.

1.2　实验过程

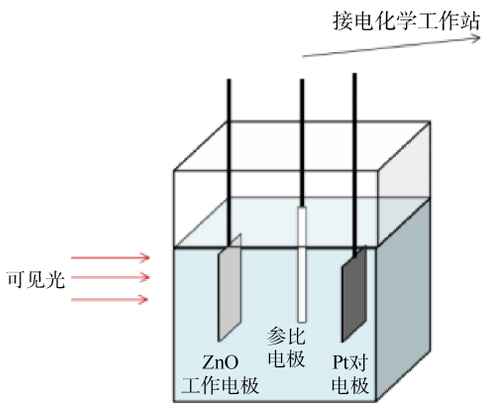
(1)将清洗过的FTO导电玻璃裁成2 cm×3 cm的小片,依次通过95%乙醇、99%乙醇和异丙醇浸泡,去离子水超声30 min.

(2)制备ZnO晶种层,配置0.05 mol/L醋酸锌乙醇溶液10 mL,将FTO玻璃置于匀胶机上,250 μL溶液滴于FTO上,以5 000 r/s的速度旋转,相对离心力为17 000×*g*.旋涂完毕的样品放入马弗炉中350 ℃保温30 min,后随炉冷却.

(3)制备ZnO纳米棒阵列电极,配置0.05 mol/L的$Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$溶液25 mL,取0.350 g的$C_6H_{12}N_4$缓慢倒入$Zn(NO_3)_2$溶液中,继续搅拌20 min,将退火完成的导电玻璃斜置于反应釜内胆中,取25 mL的溶液缓慢倒入内胆中,然后将反应釜放于烘箱中,在120 ℃条件下保温4 h,自然冷却,取出样品用水冲洗表面,干燥得到ZnO纳米棒阵列电极.

(4)光辅助电沉积纳米Au颗粒,分别配置20、40和60 mmol/L的$HAuCl_4\cdot 4H_2O$溶液20 mL,将其移入石英试管,将ZnO纳米棒阵列电极片竖直放入石英试管,500 W氙灯照射5 min,取出电极片并冲洗,干燥得到Au/ZnO纳米棒阵列电极.根据不同物质的量浓度的$HAuCl_4\cdot 4H_2O$可以把样品命名为20Au/ZnO、40Au/ZnO和60Au/ZnO.

光电化学测试装置如图1所示.ZnO工作电极、参比电极和Pt对电极均浸泡于电解液中.可见光透过立方体石英反应池照射到ZnO工作电极上,通过电化学工作站检测工作电极产生的光电流值强弱来衡量评价工作电极材料的PEC和电输运等特性.



注:入射光为仪器产生的可见光.

图1　光电化学测试装置示意

2　结果与讨论

为了进一步观察样品的微观形貌,对纳米棒阵列进行SEM形貌分析如图2所示.ZnO纳米棒呈现六棱柱状,直径约80 nm,基本保持垂直均匀生长在FTO导电玻璃上.有序的阵列材料更有利于吸收光能,纳米棒状可以实现电荷的快速传输,避免光生电子-空穴复合[8,11-12].通过观察光沉积Au后ZnO纳米棒阵列形貌,见图2(c)和(d),沉积Au后样品微观形态未出现明显改变.粒径<10 nm的Au纳米颗粒均匀覆盖在ZnO纳米棒表面,其引起的表面等离子体增强效应有利于增强ZnO纳米棒阵列对可见光的吸收.

2种纳米棒阵列光电极负载Au前后以及负载不同物质的量浓度Au的X射线衍射(X-ray diffraction,XRD)如图3所示.ZnO纳米棒阵列在34.6°附近显示出较强的衍射峰,这对应ZnO的(002)峰,与ZnO纳米棒阵列沿*c*轴取向一致,也表明ZnO的主要暴露面为(002)晶面.除此峰以外的其他峰均来自于FTO衬底,并没有观察到Au衍射峰的存在,表明Au的负载量较低,达不到XRD探测的极限.并且负载Au前后样品的XRD衍射峰强度也几乎保持不变,表明在$HAuCl_4\cdot 4H_2O$溶液中浸泡并未破坏ZnO纳米棒阵列的晶体结构和结晶性.

负载Au纳米颗粒前后ZnO纳米棒阵列电极的UV-Vis吸收光谱如图4所示.未经负载的ZnO在可见光波段(390~760 nm)的光吸收性能不明显;负

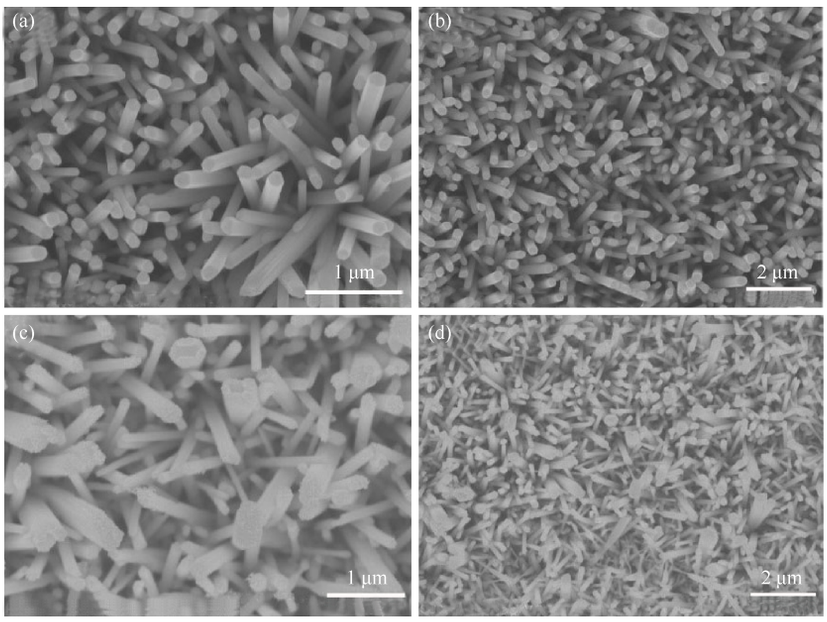


图2　纳米棒阵列的高分辨扫描电子显微镜(SEM)
(a)纯ZnO高倍数;(b)纯ZnO低倍数;(c)Au/ZnO高倍数;(d)Au/ZnO低倍数

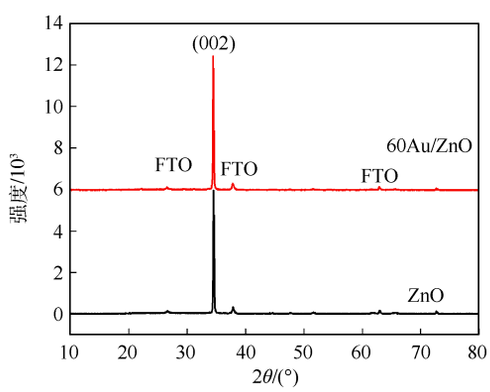


图3　2种纳米棒阵列光电极的X射线衍射图谱

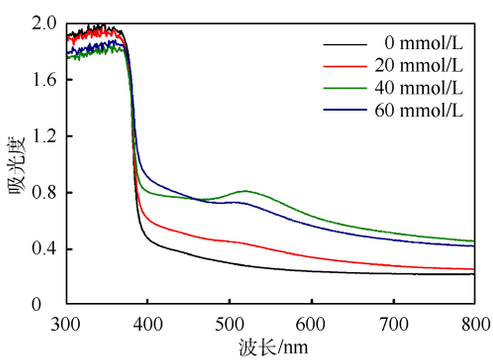


图4　不同纳米棒阵列光电极的紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱

载Au后,样品在530 nm波段附近产生一个较强的光吸收峰,该峰为Au纳米颗粒的局域等离子体共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)峰,Au的LSPR效应增强了ZnO纳米棒阵列对可见光的吸收,使该材料产生更多的光生电荷[13-14].随着$HAuCl_4·4H_2O$溶液浓度的增高,Au纳米颗粒的负载量也随之增加,这将有利于Au纳米颗粒的LSPR峰强度升高.

在pH7的Na_2SO_4电解液中,对修饰不同Au量的ZnO光阳极开展了线性扫描伏安特性(linear sweep voltammetry, LSV)测试.不同Au负载量ZnO纳米棒阵列光照下的LSV曲线如图5所示.所有样品都具有光电响应特性,纯ZnO光阳极的开启电位(U_{SCE})为−0.4 V,而在20 mmol/L $HAuCl_4·4H_2O$溶液中沉积得到的Au/ZnO光电极样品(20Au/ZnO)的U_{SCE}负偏移至−0.5 V,表明光沉积Au纳米颗粒能够提高ZnO工作电极的可见光响应灵敏度.随着正向偏压的增加,ZnO光阳极的光电流值先增强后趋于饱和,而负载Au纳米颗粒后的ZnO电极样品光电流在电位扫描范围内一直增强,甚至到0.5 V偏压下仍未达到饱和.研究表明,适量的Au沉积可有效增强ZnO纳米棒光阳极的PEC活性,然而过量负载的Au纳米颗粒则有可能阻碍样品对可见光的有效捕获,导致其PEC性能不增反降[15].在60 mmol/L $HAuCl_4·4H_2O$溶液中电沉积得到的Au/ZnO光电极样品(60Au/ZnO)的PEC性能最佳.同时还显示,随着Au负载量增加,贴近ZnO壁的Au纳米颗粒不能有效接收到光,导致样品对可见光的吸收受到阻碍,不利于ZnO材料光电化学性能的提高.

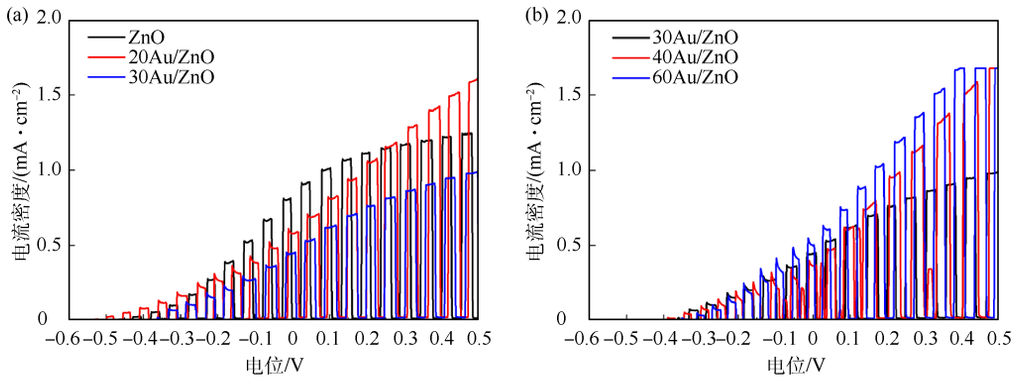


图 5　不同纳米棒阵列光照下的线性扫描伏安特性曲线

(a)ZnO、20Au/ZnO 和 30Au/ZnO;(b)30Au/ZnO、40Au/ZnO 和 60Au/ZnO

为了进一步考察 Au/ZnO 纳米棒阵列电极中电子传输机制,比较不同样品在暗态下的 EIS Nyquist 曲线,如图 6(a)所示.通过等效电路拟合得到光生电荷传输各过程的阻抗值,主要包括电解液内部的串联电阻(R_s)和固液界面处的转移电阻(R_{ct})2 个部分.在暗态下,未经负载 Au 纳米颗粒的 ZnO 纳米棒阵列光电极展现出较大的曲率半径,对应的界面电荷 R_{ct} 也较大.负载 Au 纳米颗粒以后,ZnO 的界面电荷 R_{ct} 显著降低,并且随着沉积 Au 量增加,R_{ct} 值减小越明显.纯 ZnO 纳米棒阵列的 R_{ct} 值为 1 993.0 Ω,而 60Au/ZnO 对应的 R_{ct} 值仅为 428.2 Ω,表明 Au 纳米颗粒修饰有利于电极表面与电解液之间的电荷转移[15-16].不同样品在暗态下的莫特-肖特基(Mott-Schottky,M-S)测试结果如图 6(b)所示.M-S 曲线切线与横坐标轴的交点为半导体材料的平带电位(U_{FB}),切线斜率的倒数与样品的实际施主物质的量浓度呈正相关.沉积 Au 以后样品的 U_{FB} 发生正向偏移,这是由于 Au 的功函数较大、费米能级较低,当其与 ZnO 接触时,为了使二者的费米能级保持一致,拉低了 ZnO 的费米能级值.同时还表明负载 Au 以后 ZnO 纳米棒阵列光阳极的 M-S 特性曲线斜率降低,意味着 ZnO 的施主物质的量浓度升高,多余的电子可能来自于 Au 等离子体共振效应产生的热电子转移所致.这进一步表明负载 Au 纳米颗粒有利于提高半导体 ZnO 光电极内部载流子密度,降低其界面电荷 R_{ct},与 EIS 结果一致.暗态下,不同纳米棒阵列光阳极电学性能参数的 Nyquist 和 M-S 曲线拟合结果如表 1 所示.

该实验可作为材料和新能源类本科生的综合实验项目,需要学生具备材料合成、材料测试以及材料结构与性能的基础理论知识.在实验项目中,教师现场演示如何通过水热法制备 ZnO 纳米棒阵列材料,并进行 Au 颗粒改性,搭建光电化学测试装置,对半导体 ZnO 光阳极材料的光电分解水产氢性能进行评价,揭示材料光吸收性能与其光电化学性能之间的关系.该实验为 2.0 学时,课前安排学生系统复习、观看影像资料;课堂上授课教师先讲解 0.5 学时,学生分组,2 ~ 4 人/组;利用 1.0 学时分别开展材料制备、材料吸收光谱表征和材料光电化学表征等实验;教师利用 0.5 学时给学生讲授实验结果的意

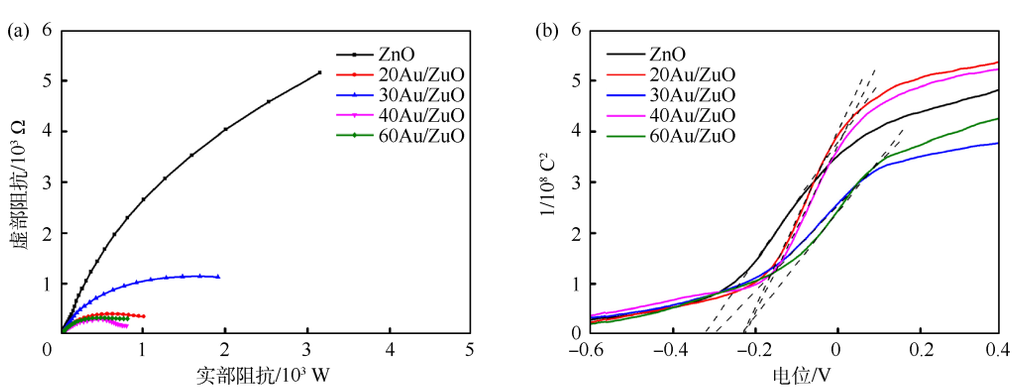


图 6　暗态纳米棒阵列电极的电化学阻抗谱

(a)Nyquist 曲线;(b)Mott-Schottky 曲线

表1 不同纳米棒阵列光阳极电学性能参数拟合结果

样品	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	U_{FB}/V
ZnO	14.95	1 993.0	−0.32
20Au/ZnO	16.61	445.8	−0.21
40Au/ZnO	19.84	433.7	−0.20
60Au/ZnO	17.59	428.2	−0.23

注:R_s表示电解液内部的串联电阻;R_{ct}表示固液界面处的转移电阻;U_{FB}表示平带电位.

义,如何采集、处理以及分析实验数据.

本实验不仅传授学生通过设计实验验证课堂所学的知识概念,而且还从能带理论角度深层次理解半导体材料的光电催化分解水产氢行为,启发学生思考影响材料光电催化性能的因素.收到的反馈是多数学生对课堂上所学的半导体物理、固体物理知识加深了理解,激发其学习材料科学、探索未知世界的兴趣.如何在有限的时间内有序完成多项实验内容,以及如何让学生理解能带弯曲等抽象物理概念是本实验存在的问题与挑战.这可以通过加强对实验项目的组织设计、加强课前预习和课后复习巩固予以解决.本实验未来将结合新能源材料的其他实验一起建立慕课平台,将课前预习、课堂知识概念讲解、课堂实践和课后复习巩固有机统一.

3 结 论

本实验运用水热法在FTO导电玻璃上合成ZnO纳米棒阵列电极,采用光辅助电沉积的方法在其表面负载适量的Au纳米颗粒,构筑三电极体系光电化学池进行水分解产氢.结果显示,负载Au纳米颗粒显著增强了ZnO纳米棒阵列的光电化学性能,并且在60 mmol/L $HAuCl_4\cdot 4H_2O$溶液中沉积得到的样品其光电化学性能最佳.该实验教学科目包括半导体光电极材料的合成与表征、光电化学池的组装与光分解水产氢性能的评价和光电化学制氢机理调查与分析.通过4个学年的教学实践,该实验科目取得很大的成效,学生参与热情高涨.通过把教师的学术研究成果引入学生的实验教学中,激发其学习积极性,相关合成、表征与测试技术的引入也能全面提升学生解决基础科学问题的能力,为日后走向工作岗位独立开展材料与器件试验以及新材料研发打下基础.

本实验可以作为材料科学与工程、新能源材料与器件专业本科生的专业实验课程,通过材料的制备与性能评价等环节,不仅培养学生的科研素养,而且还能够激发其不畏困难与挑战,积极投身我国新材料、半导体事业的热情.

参 考 文 献

[1] 赵凤和,于森,龙云泽.光催化纳米材料的研发应用进展[J].化工管理,2020,30(18):108-112.

[2] MAHALA C, SHARMA M D, BASU M. ZnO nanosheets decorated with graphite-like carbon nitride quantum dots as photoanodes in photoelectrochemical water splitting[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(2):1999-2007.

[3] TAYEBI M, TAYYEBI A, MASOUMI Z, et al. Photocorrosion suppression and photoelectrochemical (PEC) enhancement of ZnO via hybridization with graphene nanosheets[J]. Applied Surface Science, 2020, 502:144189.

[4] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358):37-38.

[5] MARCI G, AUGUGLIARO V, LOPEZ-MUNOZ M J, et al. Preparation characterization and photocatalytic activity of polycrystalline ZnO/TiO_2 systems 1 surface and bulk characterization [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(5):1026-1032.

[6] CHENG L, ZHU S Q, ZHENG W, et al. Ultra-wide spectral range (0.4 ~ 8 μm) transparent conductive ZnO bulk single crystals: a leading runner for mid-infrared optoelectronics[J]. Materials Today Physics, 2020, 14: 100244.

[7] LAN J S, HE B, HAW C Y, et al. Band engineering of ZnO/Si nanowire arrays in Z-scheme heterojunction for efficient dye photodegradation [J]. Applied Surface Science, 2020, 529:147023.

[8] SUN Y Y, JIANG L, ZENG T, et al. Synthesis Au-ZnO hybrid nanostructure arrays and its enhanced photocatalytic activity[J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(4):2943-2948.

[9] 展树中,杨浩.一种新型光催化制氢系统设计[J].实验室研究与探索,2021,40(7):6-9.

[10] 王兆波,于寿山,董红周,等.热塑性硫化胶形状记忆材料综合实验教学改革[J].实验室研究与探索,2020,39(10):185-189.

[11] AKHAVAN O. Graphene nanomesh by ZnO nanorod photocatalysts[J]. ACS Nanotechnology, 2010, 4(7): 4174-4180.

(下转第96页)

1987,57(1):33- 45.
[77] 陈红霞.北京市生产性服务业空间格局演变的影响因素分析[J].经济地理,2019,39(4):128-135.
[78] 周一星,R.布雷德肖.中国城市(包括辖县)的工业职能分类:理论、方法和结果[J].地理学报,1988,43(4):287-298.
[79] 陈振华.从生产空间到生活空间:城市职能转变与空间规划策略思考[J].城市规划,2014,38(4):28-33.
[80] 曾春水,申玉铭,李哲,等.京津冀城市职能演变特征与优化对策[J].经济地理,2018,38(9):67-77.
[81] 林先扬,陈忠暖.长江三角洲和珠江三角洲城市群职能特征及其分析[J].人文地理,2003,18(4):79-83.
[82] 方远平,彭婷,陆莲芯,等.粤港澳大湾区城市职能演变特征与影响因素[J].热带地理,2019,39(5):647-660.
[83] 申玉铭,柳坤,邱灵.中国城市群核心城市服务业发展的基本特征[J].地理科学进展,2015,34(8):957-965.
[84] 曾春水,申玉铭.中国城市服务业职能特征研究[J].地理研究,2015,34(9):1685-1696.
[85] 柳坤,申玉铭.中国生产性服务业外向功能空间格局及分形特征[J].地理研究,2014,33(11):2082-2094.
[86] 宋洁,徐建斌,王振波.基于"三经普"数据的中国城市群职能特征研究[J].经济地理,2018,38(11):59-67.
[87] 劳昕,张远,沈体雁,等.长江中游城市群城市职能结构特征研究[J].城市发展研究,2017,24(11):111-117.
[88] 韩增林,李彬,张坤领.中国城乡基本公共服务均等化及其空间格局分析[J].地理研究,2015,34(11):2035-2048.
[89] 史卫东,赵林.山东省基本公共服务质量测度及空间格局特征[J].经济地理,2015,35(6):32-37.
[90] 赵林,张宇硕,焦新颖,等.河南省基本公共服务质量空间格局与空间效应研究[J].地理科学,2016,36(10):1495-1504.
[91] 何丹,金凤君,戴特奇,等.北京市公共文化设施服务水平空间格局和特征[J].地理科学进展,2017,36(9):1128-1139.
[92] 湛东升,张文忠,党云晓,等.北京市公共服务设施空间集聚特征分析[J].经济地理,2018,38(12):76-82.
[93] 高军波,周春山,江海燕,等.广州城市公共服务设施供给空间分异研究[J].人文地理,2010,25(3):78-83.
[94] 申庆喜,李诚固,刘仲仪,等.长春市公共服务设施空间与居住空间格局特征[J].地理研究,2018,37(11):2249-2258.

(责任编辑:李拓宇)

(上接第70页)

[12] XIAO F X, Construction of highly ordered ZnO-TiO_2 nanotube arrays (ZnO/TNTs) heterostructure for photocatalytic application [J]. ACS Applied Materials and Interfaces,2012,4(12):7055-7063.
[13] WU J J, TSENG C H. Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites [J]. Applied Catalysis B (Environmental),2006,66(1):51-57.
[14] ZHANG W W, WANG W Z, SHI H L, et al. Surface plasmon-driven photoelectrochemical water splitting of aligned ZnO nanorod arrays decorated with loading-controllable Au nanoparticles [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells,2018,180:25-33.
[15] ZHANG C L, SHAO M F, NING F Y, et al. Au nanoparticles sensitized ZnO nanorod@nanoplatelet core-shell arrays for enhanced photoelectrochemical water splitting[J]. Nano Energy,2015,12:231-239.
[16] CHU F H,HUANG C W,HSIN C L,et al. Well-aligned ZnO nanowires with excellent field emission and photocatalytic properties [J]. Nanoscale, 2012, 4(5): 1471-1475.

(责任编辑:兰丽丽)