

海胆状无机中空微球的制备 及其在光催化方面的应用进展

鲍艳^{1,2} 李欣倩^{1,2}

(1.陕西科技大学轻工科学与工程学院,西安 710021;

2.陕西科技大学轻化工程国家级实验教学示范中心,西安 710021)

摘要 无机半导体光催化材料在解决能源短缺和环境污染方面具有重要应用,将一维纳米棒和零维纳米颗粒结合在一起形成的海胆状无机中空微球,因具有高的比表面积和孔隙率近年来成为研究的重点。根据海胆状无机中空微球中海胆部分生长过程的不同,从分步法与同步法的角度综述了 ZnO 、 TiO_2 、 CuO 、 MnO_2 、 Fe_3O_4 等海胆状无机中空微球的制备进展,然后总结了海胆状无机中空微球在光催化领域的应用进展,最后展望了海胆状无机中空微球今后的发展前景。

关键词 海胆状,中空,同步法,分步法,光催化

Progress in preparation and photocatalysis of urchin-like inorganic hollow microsphere

Bao Yan^{1,2} Li Xinqian^{1,2}

(1.College of Bioresources Chemical and Materials Engineering,Shaanxi University of Science & Technology,Xi'an 710021;2.National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education,Shaanxi University of Science and Technology,Xi'an 710021)

Abstract The inorganic semiconductor photocatalytic materials play an important role to solve the energy shortage and environmental pollution.Urchin-like inorganic hollow microspheres combining one-dimensional nanorods and zero-dimensional nanoparticles have become the focus of researches in recent years due to its higher specific surface area and porosity.The progress in preparation of urchin-like inorganic hollow microspheres such as ZnO 、 TiO_2 、 CuO 、 MnO_2 and Fe_3O_4 were reviewed from the perspective of step by step method and synchronization method,according to the difference of growth process of sea urchin part on urchin-like inorganic hollow microspheres.Then,the application progress in photocatalysis was introduced.Finally,the research direction and development prospect were prospected.

Key words urchin-like shape,hollow,synchronous method,step by step method,photocatalysis

自21世纪以来,能源危机和环境污染制约着人类社会的可持续发展,如何有效地解决这两大难题是目前人们关注和研究的重点。无机半导体光催化材料不仅可以利用太阳光来分解水制氢从而提供一种清洁能源,还可以光催化降解有机污染物解决环境污染,且其具有制备条件温和、操作简单、催化剂易得、不产生二次污染等优点,因此在解决日益严重的能源短缺和环境污染等问题方面具有非常广阔的应用前景^[1-10]。目前,开发高效的可见光响应的光催化剂,提高光量子效率,已成为光催化领域研究的重点方向。

由于比表面积大、密度低、表面渗透性良好、负载能力高、结构可控和各种潜在的应用,纳米至微米尺寸的无机中空微球在过去几十年中引起了极大的关注^[11-14],其中 ZnO 、 TiO_2 、 Fe_3O_4 等被认为是最重要的纳米材料。近几年,材料科学的重要研究目标之一在于将低维度的纳米材料组装成具有特定形状的三维结构。由于具有更高的比表面积和孔隙率,将一维的纳米棒和零维的纳米颗粒结合在一起形成的海胆状无机中空微球,在性能上较单纯的无机空心球体有了很大的提高,广泛应用于填充物、覆盖层、催化剂、低介电材料等领域^[15-20]。基于此,笔者

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0308602);国家自然科学基金项目(21376145);陕西科技大学科研创新团队项目(TD12-03)

作者简介:鲍艳(1981-),女,博士,教授,博士生导师,研究方向为有机/无机复合材料。

在大量文献的基础上,综述了海胆状 ZnO、TiO₂、CuO、Fe₃O₄ 等中空微球的制备进展及其在光催化领域的应用进展。

1 海胆状无机中空微球的制备进展

目前,海胆状无机中空微球的制备按照原理来分主要有以下几种方法:一是采用基于改性的 Kirkendall 效应的自组装过程使金属氧化物在溶液中转变成海胆状中空结构^[21];二是在相对较高的温度下通过汽-液-固生长机理使金属粉末热蒸发形成海胆状中空结构^[22-23];三是将纳米材料沉积在不同的模板上获得核/壳复合结构,然后通过化学蚀刻或热分解选择性去除模板,从而形成海胆状中空结构^[24-25]。根据海胆部分的生长过程不同又可将其划分为分步法与同步法。分步法制备海胆状无机中空微球的过程是先生成球体结构,再在球体表面生成纳米棒;而同步法是球体结构与纳米棒同时生成,在有模板存在的情况下可以通过煅烧或溶解的方式将模板去除形成海胆状中空微球。下文将主要从分步法与同步法角度对海胆状无机中空微球的研究进展进行综述。

1.1 分步法

分步法中球体表面纳米棒的生长主要是依靠球体结构外壳层上细小的纳米晶体沿一定方向外延生长而获得,其中空结构可以在生成球体的过程中形成,也可以在海胆状球体形成后转变成中空结构。目前,中空结构的产生大多还是以采用模板获得为主。Elias 等^[24]以 PS 微球为模板,通过电化学法将 ZnO 纳米晶沉积在 PS 微球的表面,随着反应的进行,ZnO 纳米棒沿(0001)方向生长,形成均一稳定的海胆状球体,随后通过煅烧去除 PS 微球,获得了海胆状 ZnO 中空微球。Wu 等^[25]以葡萄糖碳化形成的 C 球为模板,硝酸锌为锌源,在尿素作用下,通过水热法使 Zn²⁺ 水解形成 ZnO 颗粒并吸附于 C 球表面,随着反应的进行,ZnO 沿(0001)方向生长成纳米棒,然后高温煅烧除去 C 核,同样获得了海胆状 ZnO 中空微球。

由于 ZnO 极性面具有较高的比表面能,导致其易沿(0001)方向择优生长形成纳米棒,因此,目前有关海胆状 ZnO 中空微球的研究相对较多,但有关将 TiO₂、Fe₃O₄ 等无机氧化物制备成海胆状中空结构的研究也有少量报道。Zhou 等^[26]首先通过改进的 Stöber 法合成了 SiO₂ 纳米球,然后通过溶胶-凝胶法在 SiO₂ 纳米球的表面生长 TiO₂ 壳层,将 SiO₂@

TiO₂ 核壳纳米球在 NaOH 水溶液中高温处理 2h 后,获得了具有径向延伸的纳米纤维的新型海胆状卵黄壳结构。然后,通过酸处理及煅烧获得了高度结晶的海胆状 TiO₂ 中空微球。最后,通过 AgNO₃ 与柠檬酸三钠的原位还原将 Ag 纳米颗粒负载到 TiO₂ 纳米棒上。

上述研究中,由于海胆状无机中空微球的中空球体是由细小的无机纳米颗粒组装而成的,而纳米棒又是以这些无机纳米颗粒为晶种沿 c 轴方向生长而成的,因此相当于是由纳米棒组装而成的中空球体,纳米棒与纳米棒之间作用力不强,容易散落,海胆状结构易被破坏。为了提高海胆状中空微球的稳定性,Cheng 等^[27]在海胆状 ZnO 中空微球的内表面构筑了一层 TiO₂,以作为 ZnO 纳米棒的支架,维持其中空结构。他们首先将单分散的羧酸酯改性的 PS 球涂覆在 FTO 基底上作为模板,然后通过原子层沉积技术将 20nm 的 TiO₂ 和 10nm 的 ZnO 分别沉积在 PS 球体上。随后,在 450℃ 下煅烧去除 PS 模板,形成中空结构。之后,通过水热法在 TiO₂/ZnO 中空微球的表面生长 ZnO 纳米棒,从而形成了海胆状中空结构。

同样地,Zhang 等^[28]以 SiO₂ 为模板,成功制备出超顺磁 Fe₃O₄/金属硅酸盐(Cu²⁺、Ni²⁺、Mg²⁺)中空微球。他们首先通过 Stöber 法制备 SiO₂ 球体,然后通过溶剂热反应合成了 SiO₂/Fe₃O₄ 核壳微球,最后在碱性条件下,SiO₂ 与 CuCl₂ 反应生成硅酸铜盐,从而获得了海胆状 Fe₃O₄/硅酸铜盐中空微球。该研究的创新之处在于,同步实现了模板的去除与硅酸铜盐外壳层的形成,简化了模板法制备海胆状无机中空微球的工艺。

上述方法中,无论采用何种模板制备海胆状无机中空微球,通过对模板尺寸的设计均可以方便地控制海胆状中空微球的空心尺寸。但是,模板材料可能本身存在缺陷,且易发生团聚,而且在去除模板的过程中,壳层可能会发生破损或者塌陷,同时,制备过程中通常需要对模板表面进行改性或修饰,这导致工艺步骤较为复杂。为了简化工艺,避免模板存在所带来的不良影响,Shen 等^[29]以锌粉为原料,在常压条件下采用热蒸发法制备了海胆状 ZnO 中空微球。该过程不使用任何添加剂,可有效避免引入杂质污染晶体。其形成机理为,Zn 粉在高温区加热形成 Zn 蒸汽,由氩气作为载气将其转移至低温区,Zn 蒸汽快速冷凝形成液滴沉积在硅基底上,并迅速固化形成 Zn 球,Zn 球的表面被体系中残余的

O₂ 氧化形成 ZnO 薄层,随着内部的 Zn 被进一步蒸发迁移至表面不断形成 ZnO,这些 ZnO 在壳层表面定向生长形成小的 ZnO 纳米棒,随着 Zn 被耗尽,最终获得海胆状 ZnO 中空微球。

Bao 等^[30-31]在没有模板的情况下,利用两步水热法也成功制备了粒径约为 2 μm 的海胆状 ZnO 中空微球,第一步水热反应中利用柠檬酸钠的抑制作用形成了粒径为 1 μm 左右壳层外表面具有 ZnO 纳米颗粒的中空微球,第二步水热反应在中空微球的壳层外表面生长了长度约 400 nm 的 ZnO 纳米棒。研究发现,通过调整第一步反应的煅烧温度和第二步反应的反应时间,可以很好地控制海胆状 ZnO 中空微球的空腔尺寸和 ZnO 纳米棒的长度。

虽然,近年来在采用分步法制备海胆状无机中空微球的过程中已有大量研究工作着力于简化工艺,但工艺步骤依然繁琐,且由于存在过多的操作步骤,因此产物纯度及产量有待进一步提高。

1.2 同步法

同步法的中空结构大多通过 Ostwald 熟化过程获得。与分步法相比,同步法在制备海胆状无机中空微球时采用的模板更多的是各种气泡^[32-33]。Zhou 等^[32]利用 NaBH₄ 产生的 H₂ 气泡为模板,诱导 ZnO 纳米晶体在其表面生长,随着高压釜中温度的升高,H₂ 气泡随着压力的增加逐渐消失,从而形成中空结构。Du 等^[33]以 H₂C₂O₄ 分解产生的 CO、CO₂ 气泡为模板,Fe³⁺ 化合物与草酸反应生成的 Fe₂O₃ 纳米晶体聚集在气泡表面,通过 Ostwald 熟化过程,球体内部的 Fe₂O₃ 晶体缓慢溶解,同时纳米晶体沿外延方向生长成 Fe₂O₃ 纳米棒,从而获得了海胆状 Fe₂O₃ 中空结构。

与硬模板法相比,采用各种气泡为模板可以有效解决杂质及模板缺陷所带来的问题。但是,反应过程中所形成的气泡大小不均一,导致海胆状无机中空微球粒径不均一。同时,由于反应过程中所形成的气泡易破裂,因此所形成的海胆状无机中空微球的形貌也往往不一致。为了克服该问题,Li 等^[34]在不使用任何模板的情况下,利用 Ostwald 熟化机理制备了海胆状 α-MnO₂ 中空微球。他们通过 KMnO₄ 溶液和 Cu 箔反应生成 α-MnO₂ 胶体并聚集成微球,由于 α-MnO₂ 晶体具有一维生长习性,因此纳米棒沿着(001)方向从初始胶体微球的表面外延生长,从而形成了海胆状结构。随着反应时间的延长,内部的 MnO₂ 晶核由于具有更高的表面能,因此逐渐溶解,通过 Ostwald 熟化机理在外部纳米

棒上不断生长,直至内部晶核消耗完全,最终形成海胆状 α-MnO₂ 中空微球。

上述研究大都通过单一机理形成海胆状无机中空微球,但也有将两种机理结合起来制备海胆状无机中空微球的研究。Yu 等^[35]将 Ostwald 熟化与自组装过程相结合,成功制备了粒径约为 3 μm 的海胆状 NiCo₂O₄ 中空微球。首先金属阳离子(Co²⁺ 和 Ni²⁺)与尿素水解释放的 CO₃²⁻ 和 OH⁻ 阴离子反应形成 Co-Ni 双金属碳酸盐氢氧化物片状纳米颗粒,然后这些片状纳米颗粒自组装成固体微球(阶段 I)。之后,固体微球经过第一次 Ostwald 熟化和再结晶过程,在纳米片表面开始生长纳米棒(阶段 II)。随着反应时间的进一步延长,发生第二次 Ostwald 熟化和再结晶过程,形成蛋壳结构(阶段 III)。继续延长反应时间,内部球体不断溶解,直至获得海胆状 NiCo₂O₄ 中空微球(阶段 IV)。

近年来,通过 Ostwald 熟化法、自组装法制备海胆状无机中空微球的研究越来越多,但其形成机理仍不是十分明确。同时,与分步法相比,同步法具有操作简单、壳层纳米棒尺寸均一及壳层强度好的优势,但其也存在着所制备的海胆状无机中空微球尺寸与形貌不可控制的缺点。

2 海胆状无机中空微球在光催化领域的应用进展

海胆状无机中空微球因比表面积大,相较于现有光催化剂的催化活性显著提高,被认为是极具前景的光催化材料。其催化机理为,在紫外光照射下,被激发产生光生电子-空穴对,形成·OH 和·O₂ 等具有极强氧化还原能力的高活性基团,从而与有机污染物发生反应,使之降解为小分子物质。海胆状无机中空微球由于具有内外两个表面和一维的纳米棒,可以提供更多的表面反应点及光散射点,因此相较于常规材料可产生更多的光生电子-空穴对,形成更多的·OH 和·O₂ 等高活性基团,光催化活性更强^[36-42]。

王真真^[17]将海胆状 ZnO 中空微球应用于甲基橙的降解中,发现在未用 UV 光照射时,海胆状 ZnO 中空微球便对甲基橙有很强的降解作用,随着 UV 光照射时间的延长,对甲基橙的降解能力逐渐提高,当 UV 光照射 160 min 时其降解能力达到最高值。他们认为在 UV 光照射之前,由于海胆状 ZnO 中空微球比表面积大,且有许多短刺结构,所以对甲基橙主要为吸附作用,而当其被 UV 光照射

时,材料表面会产生导带电子和空的价带穴位,这些空穴与水结合并依附在 ZnO 表面,生成高活性的羧基自由基,从而更容易降解甲基橙。此外,在 ZnO 纳米结构的顶尖或结合点处,易产生表面缺陷,提供了更多的活性位点,这些为甲基橙的降解进一步提供了机会。

Zhou 等^[18]研究了海胆状 TiO₂ 中空微球对罗丹明水溶液的光催化降解,并将不同温度下煅烧的 TiO₂ 样品与 Degussa P25 的光催化活性进行了对比。结果发现,450℃下煅烧的 TiO₂ 样品的光催化降解效率比 Degussa P25 提高了 11.62%。当煅烧温度从 350℃升高到 450℃时,所获得的 TiO₂ 样品的光催化降解效率从 17.25%上升至 83.08%,这主要是由于煅烧温度升高锐钛矿相 TiO₂ 的结晶度提高,促进了光生电子从本体向表面的转移,并且抑制了电子与空穴的复合,产生了更高的量子效率。然而,550℃下煅烧的 TiO₂ 样品的光催化降解效率显著降低,仅有 19.89%,这是因为 TiO₂ 从活性锐钛矿转变为低活性金红石相的缘故。

由于单一组成的海胆状无机中空微球性能有限,而掺杂和双壳层海胆状无机中空微球可发挥多组分的降解能力,因此 Wei 等^[41]研究了可见光下海胆状 In₂O₃/ZnO 中空复合微球对甲基橙的光催化降解能力,并与纯的 ZnO 和 In₂O₃ 粒子进行了对比。发现纯 ZnO 由于能带大表现出较差的降解能力,纯 In₂O₃ 显示出一定的光催化活性,在可见光下照射 4h 后对甲基橙的降解效率为 65%,而海胆状 In₂O₃/ZnO 中空复合微球的光催化降解效率可达到 79%。为了验证该复合微球的光催化稳定性,进行了 4 次循环降解实验,发现复合微球的光催化活性没有损失,说明其稳定性良好。

综上所述,海胆状无机中空结构的光催化材料表现出更高的催化活性,这主要归因于其中空结构以及一维纳米棒的存在增大了比表面积,使得其表面暴露出更多的活性位点的缘故。

3 结语与展望

综上所述,海胆状无机中空微球已引起了研究者的广泛关注,无论是分步法还是同步法制备海胆状无机中空微球均存在相应的优缺点,且海胆状无机中空微球的结构参数及形貌规整度与其制备方法、制备条件及所选择的原料均有较大关系。相较于实心材料,海胆状无机中空微球的光催化降解性能有较大提升,在废水处理领域有望得到广泛的应

用。然而,目前有关海胆状无机中空微球的研究还处于起步阶段,后续还需要广大的科研工作者付出大量的努力来探讨清楚其中存在的基础科学问题,并将其推广应用。笔者认为今后海胆状无机中空微球的发展将主要有以下几个方面:

(1)海胆状无机中空微球的制备方法尚不成熟,仍处于实验探索阶段,以自身为模板制备海胆状无机中空微球的研究较少,大都需要多步过程,费时费力。同时,采用现有方法制备的海胆状无机中空微球通常形貌规整度不高、尺寸较大、微球稳定性较差。因此,开发新的更加有效的制备方法,使反应条件温和、可控、环境友好、成本低,且使制备出的海胆状无机中空微球结构规整、粒径小且均一是今后研究的主要方向之一。

(2)目前制备的海胆状无机中空微球已从单一壳层发展到多壳层结构,材料的应用性能也得到了较大的提高,但是大多数多壳层海胆状中空复合微球往往是独自制备且发挥作用的,如何同时获得具有多壳层的海胆状无机中空微球仍面临挑战。

(3)由于海胆状无机中空微球具有内外两个表面及一维纳米棒,相较于实心微球具有更大的比表面积、更高的量子产率等,然而,目前有关海胆状无机中空微球的性能研究并不深入,对于拓展其在各种领域的应用具有一定的局限,因此,深入研究海胆状无机中空微球结构参数与性能间的相关性对于开发海胆状无机中空微球的应用具有重要意义。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] Leijtens T, Eperon G E, Pathak S, et al. Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal trihalide perovskite solar cells[J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 2885-2892.
- [3] Meng S, Li D, Zheng X, et al. ZnO photonic crystals with enhanced photocatalytic activity and photostability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(8): 2744-2747.
- [4] Hu Y, Gao X, Yu L, et al. Carbon-coated CdS petalous nanostructures with enhanced photostability and photocatalytic activity[J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 125(21): 5746-5749.
- [5] Jin J, Yu J, Liu G, et al. Single crystal CdS nanowires with high visible-light photocatalytic H₂-production performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(36): 10927-10934.
- [6] Wang D, Pierre A, Kibria M G, et al. Wafer-level photocatalytic water splitting on GaN nanowire arrays grown by molecu-

- lar beam epitaxy[J]. Nano Letters, 2011, 11(6): 2353-2357.
- [7] Xu F, Chen J, Guo L, et al. In situ electrochemically etching-derived ZnO nanotube arrays for highly efficient and facilely recyclable photocatalyst[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(20): 8160-8165.
- [8] Ma S, Li R, Lv C, et al. Facile synthesis of ZnO nanorod arrays and hierarchical nanostructures for photocatalysis and gas sensor applications[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(2): 730-740.
- [9] Lu X, Wang G, Xie S, et al. Efficient photocatalytic hydrogen evolution over hydrogenated ZnO nanorod arrays[J]. Chemical Communications, 2012, 48(62): 7717-7719.
- [10] Yan S, Wan L, Li Z, et al. Facile temperature-controlled synthesis of hexagonal Zn_2GeO_4 nanorods with different aspect ratios toward improved photocatalytic activity for overall water splitting and photoreduction of CO_2 [J]. Chemical Communications, 2011, 47(19): 5632-5634.
- [11] Koo B, Xiong H, Slater M D, et al. Hollow iron oxide nanoparticles for application in lithium ion batteries[J]. Nano Letters, 2012, 12(5): 2429-2435.
- [12] Du J, Qi J, Wang D, et al. Facile synthesis of $\text{Au}@\text{TiO}_2$ core-shell hollow spheres for dye-sensitized solar cells with remarkably improved efficiency[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(5): 6914-6918.
- [13] Chen M, Hu L, Xu J, et al. ZnO hollow-sphere nanofilm-based high-performance and low-cost photodetector[J]. Small, 2011, 7(17): 2449-2453.
- [14] Li X, Wang C, Guo H, et al. Double-shell architectures of $\text{Zn-Fe}_2\text{O}_4$ nanosheets on ZnO hollow spheres for high-performance gas sensors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(32): 17811-17818.
- [15] Deng Q, Duan X, Ng D H L, et al. Ag nanoparticle decorated nanoporous ZnO microrods and their enhanced photocatalytic activities[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(11): 6030-6037.
- [16] Bai X, Wang L, Zong R, et al. Performance enhancement of ZnO photocatalyst via synergic effect of surface oxygen defect and graphene hybridization[J]. Langmuir, 2013, 29(9): 3097-3105.
- [17] 王真真. 氧化锌多级微纳米结构的构建及其光催化性能研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2013.
- [18] Zhou Y, Huang Y, Li D, et al. Three-dimensional sea-urchin-like hierarchical TiO_2 microspheres synthesized by a one-pot hydrothermal method and their enhanced photocatalytic activity[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(7): 2420-2425.
- [19] Li J, Liu X, Sun J. One step solvothermal synthesis of urchin-like ZnO nanorods/graphene hollow spheres and their NO_2 gas sensing properties[J]. Ceramics International, 2016, 42(1): 2085-2090.
- [20] Xie F, Li Y, Dou J, et al. Facile synthesis of SnO_2 coated urchin-like TiO_2 hollow microspheres as efficient scattering layer for dye-sensitized solar cells[J]. Journal of Power Sources, 2016, 336: 143-149.
- [21] Liu B, Zeng H C. Fabrication of ZnO “dandelions” via a modified Kirkendall process[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(51): 16744-16746.
- [22] Shen G, Bando Y, Lee C J. Synthesis and evolution of novel hollow ZnO urchins by a simple thermal evaporation process[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(21): 10578-10583.
- [23] Gu Z, Paranthaman M P, Xu J, et al. Aligned ZnO nanorod arrays grown directly on zinc foils and zinc spheres by a low-temperature oxidation method[J]. ACS Nano, 2009, 3(2): 273-278.
- [24] Elias J, Lévy-Clément C, Bechelany M, et al. Hollow urchin-like ZnO thin films by electrochemical deposition[J]. Advanced Materials, 2010, 22(14): 1607-1612.
- [25] Wu G, Cheng Y, Xie Q, et al. Facile synthesis of urchin-like ZnO hollow spheres with enhanced electromagnetic wave absorption properties[J]. Materials Letters, 2015, 144: 157-160.
- [26] Zhou W, Yin B C, Ye B C. Highly sensitive surface-enhanced Raman scattering detection of hexavalent chromium based on hollow sea urchin-like $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanoparticle substrate[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 87: 187-194.
- [27] Cheng C, Zhang H, Ren W, et al. Three dimensional urchin-like ordered hollow TiO_2/ZnO nanorods structure as efficient photoelectrochemical anode[J]. Nano Energy, 2013, 2(5): 779-786.
- [28] Zhang Y, Zhang M, Yang J, et al. Facile synthesis of sea urchin-like magnetic copper silicate hollow spheres for efficient removal of hemoglobin in human blood[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 3256-3266.
- [29] Shen G, Bando Y, Lee C J. Synthesis and evolution of novel hollow ZnO urchins by a simple thermal evaporation process[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(21): 10578-10583.
- [30] Bao Y, Wang C, Ma J. A two-step hydrothermal route for synthesis hollow urchin-like ZnO microspheres[J]. Ceramics International, 2016, 42(8): 10289-10296.
- [31] Bao Y, Wang C, Ma J. Morphology control of ZnO microstructures by varying hexamethylenetetramine and trisodium citrate concentration and their photocatalytic activity[J]. Materials & Design, 2016, 101: 7-15.
- [32] Zhou Y, Li M, Wang Y, et al. Synthesis of sea urchin-like ZnO by a simple soft template method and its photoelectric properties[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2014, 27: 1050-1056.
- [33] Du D, Cao M. Ligand-assisted hydrothermal synthesis of hollow Fe_2O_3 urchin-like microstructures and their magnetic properties[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(29): 10754-10758.
- [34] Li B, Rong G, Xie Y, et al. Low-temperature synthesis of $\alpha\text{-MnO}_2$ hollow urchins and their application in rechargeable Li^+ batteries[J]. Inorganic Chemistry, 2006, 45(16): 6404-6410.