

## 微/纳米多孔氧化锌薄膜的电化学制备及其光催化性能

李 鹏<sup>1</sup>, 邵玉田<sup>1</sup>, 楼 莹<sup>1</sup>, 周颖华<sup>2</sup>, 牛振江<sup>1</sup>

(1. 浙江师范大学 物理化学研究所 浙江省固体表面反应化学重点实验室, 金华 321004;  
2. 金华教育学院 生化系, 金华 321000)

**摘 要:** 在高度阴极极化条件下, 以析氢气泡为动态模板, 电沉积制备微/纳米多孔锌薄膜, 经加热氧化制备得到微/纳米多孔氧化锌薄膜。研究电流密度、镀液组成和温度对多孔金属锌薄膜孔径大小和孔壁形貌的影响。结果表明: 通过改变电流密度、镀液组成和温度, 可调控孔径大小和孔壁结构; 在 30 °C 的 0.05 mol/L ZnSO<sub>4</sub> 和 2 mol/L NH<sub>4</sub>Cl 溶液中, 电流密度为 0.3~0.8 A/cm<sup>2</sup> 时, 可得到主孔径约为 50~100 μm 的多孔锌薄膜, 形成孔壁的枝晶由大小为 100~300 nm 的颗粒构成; 在空气气氛下经 350 °C 加热 1 h、450 °C 加热 2 h 氧化处理后, 多孔锌薄膜转变为具有相似微/纳米多孔结构的氧化锌薄膜, 并显示出优异的光催化降解罗丹明 B 的性能。

**关键词:** 微/纳米结构; 多孔薄膜; 氧化锌; 光催化

中图分类号: 064

文献标识码: A

## Electrochemical preparation of micro/nano-structured porous ZnO films and their photocatalytic activity

LI Peng<sup>1</sup>, SHAO Yu-tian<sup>1</sup>, LOU Ying<sup>1</sup>, ZHOU Ying-hua<sup>2</sup>, NIU Zhen-jiang<sup>1</sup>

(1. Zhejiang Key Laboratory for Chemistry on Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China;  
2. Department of Chemistry and Biology, Jinhua Education College, Jinhua 321000, China)

**Abstract:** Micro/nano-structured porous ZnO films were obtained by heating porous Zn films electrodeposited using hydrogen bubbles as templates at higher cathodic polarization. The influence of deposition parameters, including current density, concentration of ZnSO<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>Cl, and temperature of the electrolyte on the morphologies and structures of the porous Zn films was systematically studied. The results show that the size of the pores and the morphologies of the pore walls can be easily tuned by controlling the electrodeposition parameters. The Zn films with the major pores of 50–100 μm and dendritic crystallines made up of particles with 100–300 nm in the pore walls can be obtained in the solution of pH 5 containing 0.05 mol/L ZnSO<sub>4</sub>, 2.0 mol/L NH<sub>4</sub>Cl at 30 °C and current densities of 0.3–0.8 A/cm<sup>2</sup>. The micro/nano-structured porous ZnO films are prepared by heating the porous Zn films in air at 350 °C for 1 h following by at 450 °C for 2 h. And the better photocatalytic activity for photocatalytic degradation of rhodamine B is demonstrated.

**Key words:** micro/nano structure; porous films; zinc oxide; photocatalysis

随着环境污染和能源危机问题的日益加重, 利用太阳能处理废水已成为十分活跃的研究领域, 而开发高效、廉价、安全和可循环使用的光催化材料则是重

点研究的课题之一。六方纤锌矿结构的氧化锌(ZnO)是一种宽带隙(室温下 3.3 eV) II-VI 族化合物半导体, 激子结合能为 60 meV<sup>[1]</sup>, 在发光<sup>[2]</sup>、传感器<sup>[3]</sup>、超疏

水材料<sup>[4]</sup>、染料敏化太阳能电池<sup>[5]</sup>、光催化降解有机废水<sup>[6-7]</sup>等方面有着广泛的应用前景。ZnO 作为光催化剂, 具有无毒、催化活性高、氧化能力强等特点<sup>[8]</sup>。ZnO 薄膜材料的光催化效率稍逊于粉体材料, 但便于光催化剂的分离和循环使用。目前, 制备 ZnO 薄膜的方法主要有磁控溅射法<sup>[9]</sup>、化学气相沉积法<sup>[10]</sup>、水热合成法<sup>[11]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[12]</sup>、热分解法<sup>[13]</sup>、电化学沉积法<sup>[14-15]</sup>等。其中电化学沉积法的操作简单、成本低, 可在低温下操作, 适合大规模生产, 是一种有竞争力的制备方法。另外, 制备具有高比表面积的多孔微/纳米结构材料是提高薄膜材料的光催化性能的有效方法之一。通过各种模板法制备多孔 ZnO 薄膜的研究, 国内外均有许多报道<sup>[16]</sup>。

在电化学制备 ZnO 薄膜的研究中, 普遍使用硝酸锌体系, 通过硝酸根离子在电极表面的还原提高界面的 pH 值, 从而直接在电极表面沉积 Zn(OH)<sub>2</sub>/ZnO 薄膜。但生成 ZnO 的速率较慢(约数 nm/min), 且须严格控制沉积条件如 pH 值等<sup>[17]</sup>。研究<sup>[18]</sup>表明, 金属锌能够在同时析出的氢气泡上沉积。在高度阴极极化的条件下, 利用阴极析出的氢气泡作为动态模板, 已制备得到三维多孔的金属铜、锡等金属沉积层<sup>[19-20]</sup>。氢气泡模板法不仅简单方便, 而且通过改变电沉积参数可以控制沉积层的表面形貌与微观结构。本文作者利用氢气泡模板法制备微/纳米多孔金属锌薄膜, 研究电流密度、镀液组成和温度对电沉积多孔锌薄膜的形貌和结构的影响。经热处理氧化后将多孔金属锌薄膜转变为微/纳米多孔 ZnO 薄膜, 并以罗丹明 B 作为模拟污染物, 初步测试微/纳米多孔 ZnO 薄膜的光催化性能。

## 1 实验

### 1.1 微/纳米多孔薄膜的制备

电沉积金属锌的镀液组成为: 0.01~0.1 mol/L ZnSO<sub>4</sub> 和 1.0~3.0 mol/L NH<sub>4</sub>Cl; 沉积条件为: pH 5~6, 温度 30~60 °C, 电流密度 0.1~1.0 A/cm<sup>2</sup>。以纯锌片(99.9%)为阳极, 304 型不锈钢片为阴极。实验前不锈钢片经过除油、0.1 mol/L 稀盐酸浸蚀和超声清洗等预处理。根据不同电流密度下的电流效率, 电沉积时间控制在 30~60 s, 使锌沉积层的质量保持在 3 mg/cm<sup>2</sup>。

由于多孔金属锌薄膜具有微/纳米的枝晶结构, 为保证在加热氧化处理时完全转化为 ZnO 并保持其多孔的形貌, 在空气中先将金属锌薄膜于 350 °C 下加热 1 h, 再于 450 °C 下加热 2 h 后, 制备得到微/纳米多孔 ZnO 薄膜。

电沉积实验在上海辰华 CHI1140 型电化学工作站上进行。溶液用美国 Millipore Milli-Q system 产出的三次水配制, 比电阻为 18.2 MΩ·cm。

### 1.2 形貌与结构分析

沉积层形貌用扫描电子显微镜(SEM)分析, 仪器为日本 Hitachi 公司的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜。镀层结构用 X 射线衍射(XRD)表征, 所用仪器为荷兰 Philips 公司的 PW3040/60 型 X 射线粉末衍射仪, 采用 Cu 靶(Cu K<sub>α</sub>), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。

### 1.3 光催化性能

在自制的简易石英光反应池中, 用德国欧施朗公司的 125 W 自整流汞灯为光源进行光催化降解实验。在不同电流密度下制备并氧化处理后的多孔 ZnO 薄膜(表观面积为 2.0 cm<sup>2</sup>, ZnO 约 4 mg/cm<sup>2</sup>)为光催化剂, 用 7 mg/L 的罗丹明 B 溶液作为模拟污染物(实验溶液的体积为 10 cm<sup>3</sup>), 光源中心距薄膜基底 20 cm, 照射到薄膜表面的光强度约为 15 mW/cm<sup>2</sup>。除受光面外, 反应池的其它部分均进行避光处理。光照的同时通入空气(50 mL/min), 通入空气有利于 O<sub>2</sub> 与 ZnO 表面的光生电子结合<sup>[17]</sup>, 生成高氧化活性的超氧或过氧自由基并降低光生电子和光生空穴的复合, 另一方面还起到机械搅拌的作用, 有利于反应物和生成物的传质, 可进一步增强光降解效率。控制溶液温度为 25 °C。通过北京普析通用的 TU-1810 型紫外可见光谱仪, 测试降解前后罗丹明 B 溶液的紫外可见光谱, 以其最大吸收峰(555 nm)的吸光度降低比率(A/A<sub>0</sub>, A<sub>0</sub> 为罗丹明 B 溶液光照前的吸光度, A 为光照一定时间后的吸光度)表征多孔 ZnO 薄膜光催化剂的性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微/纳米多孔锌薄膜的形貌和结构

在本研究所选的溶液组成范围内, 一定实验条件下能够得到不同形貌的微/纳米多孔锌薄膜, 其孔径大小和孔壁的形貌与电流密度、温度等沉积条件密切相关。

#### 2.1.1 电流密度的影响

图 1 所示为在 0.05 mol/L ZnSO<sub>4</sub>+2.0 mol/L NH<sub>4</sub>Cl、pH 5 和 30 °C 的镀液中, 于不同电流密度下沉积得到的多孔金属锌薄膜的形貌。由图 1 可见, 在所选电流密度范围, 沉积层表面均呈现多孔结构。随着电流密度增加, 孔的数目显著增加(图 1(a), (c), (e)),

孔径逐渐减小。在高放大倍数下(图 1(b), (d), (f)), 可以观察到薄膜的孔壁是由 100~300 nm 的六边形晶粒构成的无序堆积的枝晶, 且随着电流密度的增加晶粒的尺寸有所减小。在  $\text{ZnSO}_4$  浓度为 0.01 和 0.1 mol/L 时, 或者  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度为 1 和 3 mol/L 时的溶液得到的沉积层, 其形貌随电流密度的变化情况也显示相似的规律。其原因可能是金属锌的表面析氢过电位较高, 在一定范围内提高电流密度, 金属锌沉积速率的增加大于析氢速率的增加, 使气泡在较小时周围只有金属锌沉积, 因而随着电流密度的增加沉积层的主孔径减

小。此外, 随着电流密度的增加, 阴极极化增强, 成核速率大于晶体的生长速率<sup>[21]</sup>, 因此晶粒细化。电流密度为  $0.1 \text{ A/cm}^2$  时(图 1(g)), 由于金属锌的沉积速率过慢, 无法得到较完整的孔形貌。而电流密度为  $1.0 \text{ A/cm}^2$  时(图 1(h)), 析氢和锌沉积的速率都太快, 导致沉积层相当疏松, 与镀层的结合很差。当电流密度在  $0.3\text{--}0.8 \text{ A/cm}^2$  时, 可以得到具有一定机械强度和结合力而微观形貌不同的多孔金属锌薄膜。

### 2.1.2 镀液组成和温度的影响

在其他条件不变时, 多孔锌的形貌随  $\text{ZnSO}_4$  浓度

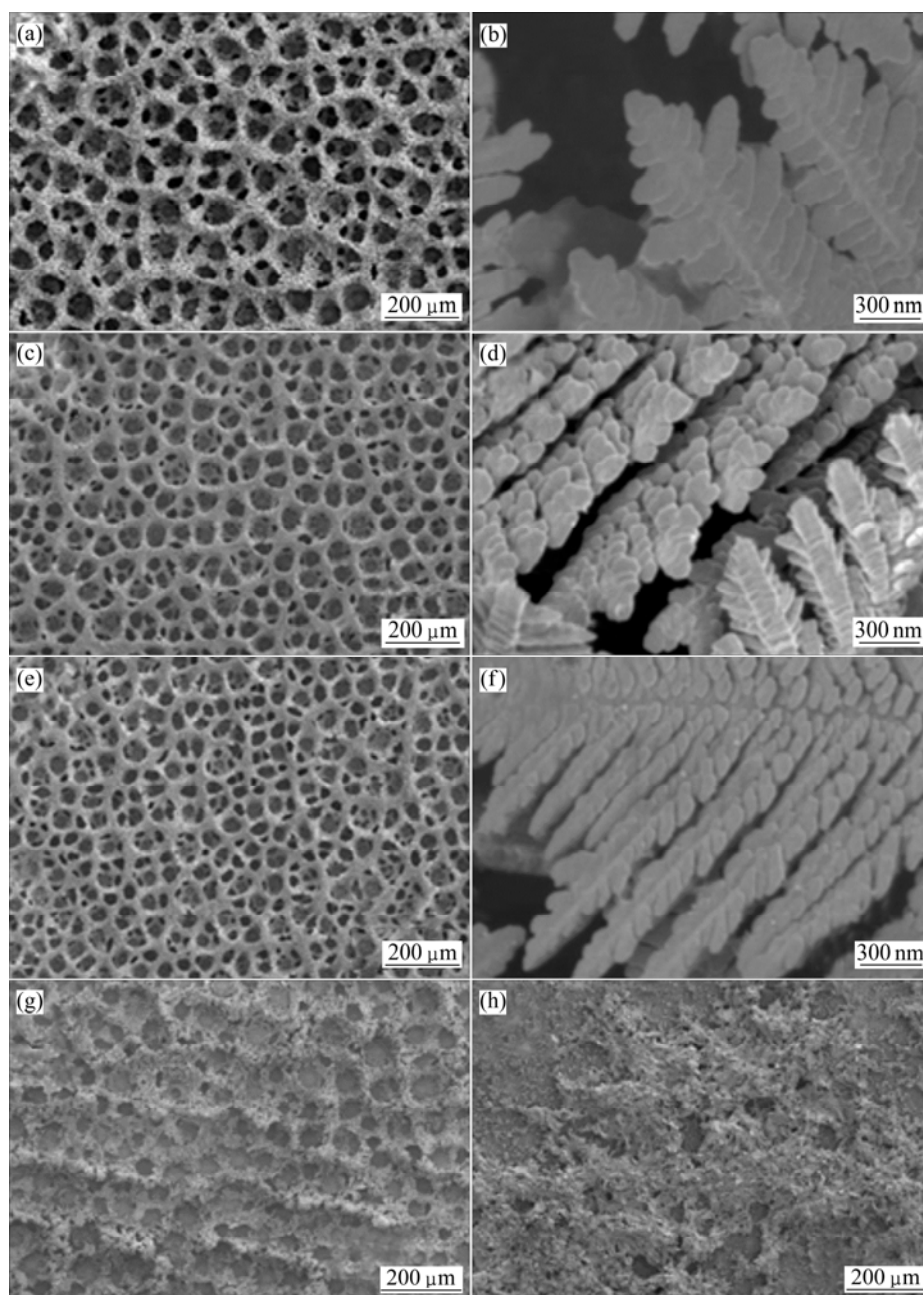


图 1 不同电流密度下沉积层的形貌

**Fig.1** SEM morphologies of porous Zn films electrodeposited at different current densities: (a), (b)  $0.3 \text{ A/cm}^2$ ; (c), (d)  $0.5 \text{ A/cm}^2$ ; (e), (f)  $0.8 \text{ A/cm}^2$ ; (g)  $0.1 \text{ A/cm}^2$ ; (h)  $1.0 \text{ A/cm}^2$

的改变而变化。 $ZnSO_4$ 浓度对多孔金属锌形貌的影响如图2所示。与 $ZnSO_4$ 浓度为0.05 mol/L时相比(图1(b)),当 $ZnSO_4$ 浓度降低为0.01 mol/L(图2(a))时,由于 $Zn^{2+}$ 的浓差极化太强,析氢速率相对较快,难以在基底表面得到完整的三维多孔锌薄膜,但孔壁上的金属颗粒较小(图2(b)); $ZnSO_4$ 浓度增加为0.1 mol/L(图2(c))时,则金属锌的沉积速率较大,沉积的薄膜孔壁较厚,而且孔壁上的金属片也明显增大(图2(d))。当 $ZnSO_4$ 浓度0.05 mol/L(图1(b))时,可以得到孔分布均

匀,与基底结合好,孔径与孔壁结构合适的多孔锌薄膜。因此后续实验中固定 $ZnSO_4$ 的浓度为0.05 mol/L。

在本研究电解液体系中, $NH_4Cl$ 具有多方面作用,一方面作为支持电解质,提高镀液的导电能力;另一方面可以起到缓冲溶液的作用,避免阴极表面剧烈的析氢反应导致pH值升高并产生不溶性 $Zn(OH)_2$ 沉淀。同时, $NH_4Cl$ 浓度的变化也会影响沉积层的形貌。由图3可见,当 $NH_4Cl$ 浓度在1.0~3.0 mol/L的范围内时,均可得到多孔的薄膜,但随着 $NH_4Cl$ 浓度的增

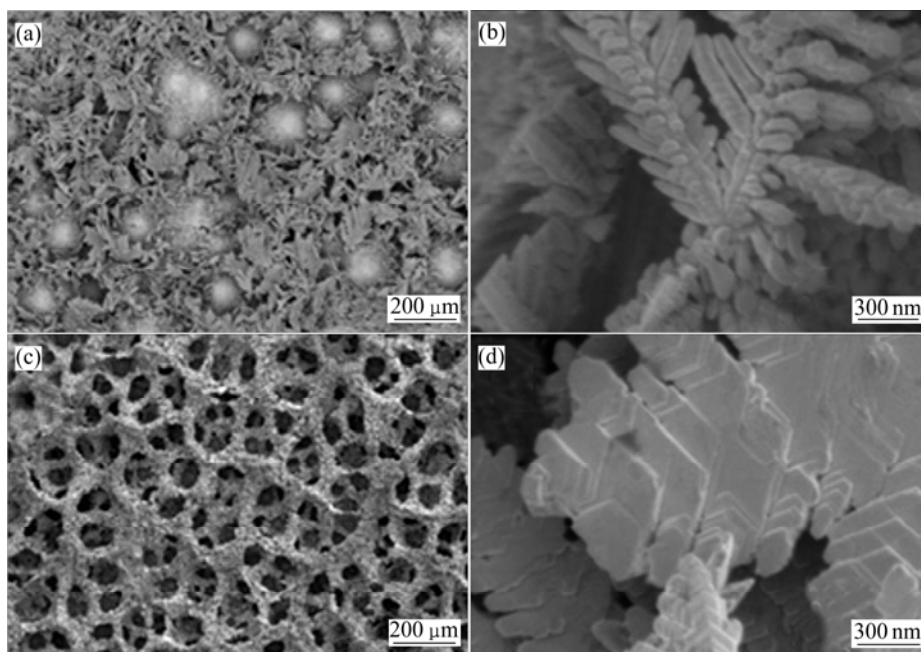


图2 不同 $ZnSO_4$ 浓度时沉积层的形貌

Fig.2 SEM morphologies of porous zinc films at different  $ZnSO_4$  concentrations: (a), (b) 0.01 mol/L; (c), (d) 0.1 mol/L

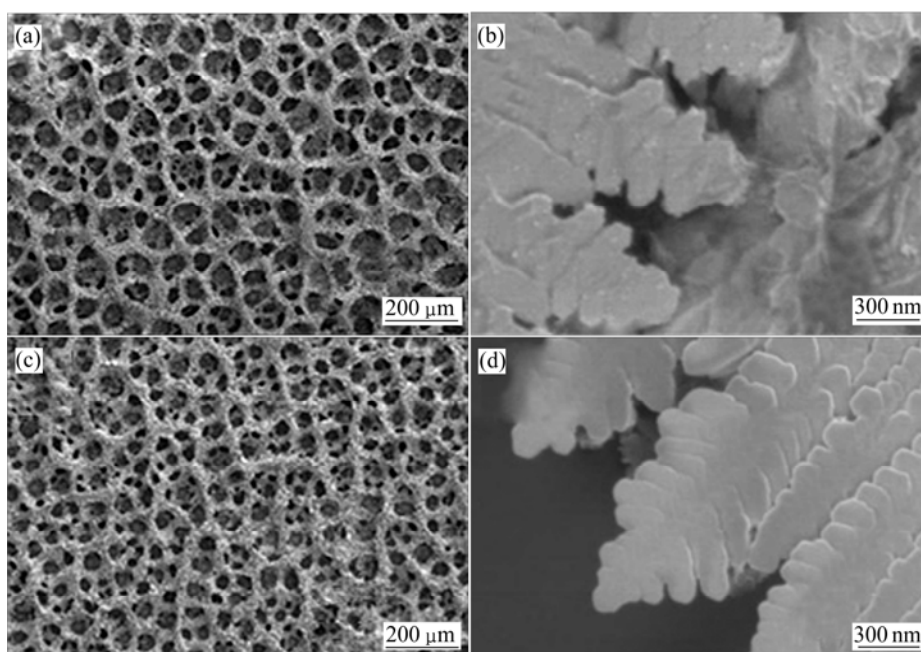


图3 不同 $NH_4Cl$ 浓度时沉积层的形貌

Fig.3 SEM morphologies of porous Zn films at different  $NH_4Cl$  concentrations: (a), (b) 1.0 mol/L; (c), (d) 3.0 mol/L

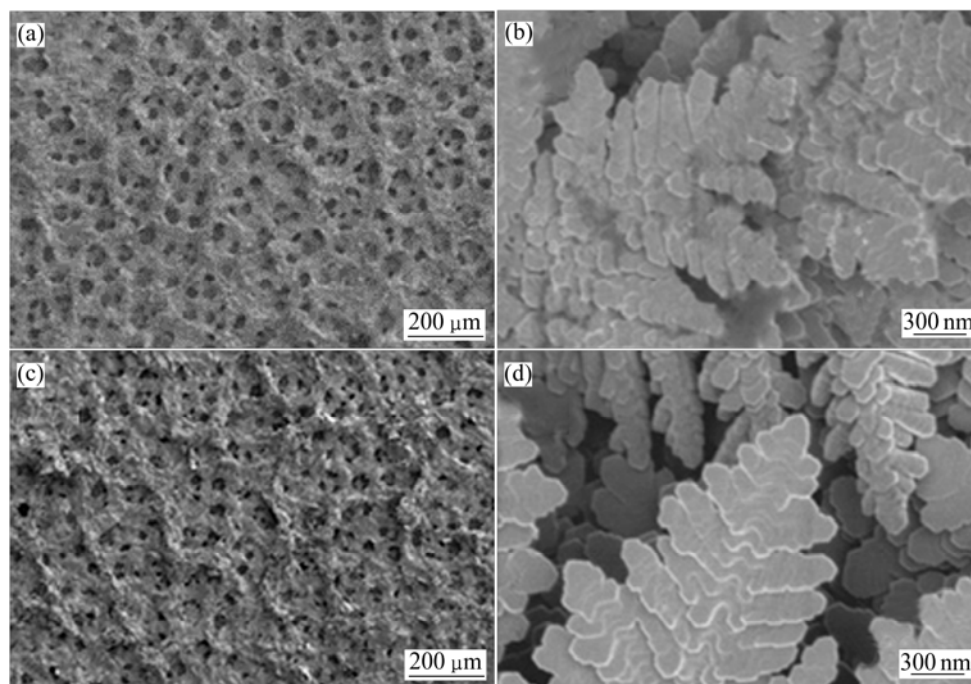


图 4 不同温度下沉积层的形貌

Fig.4 SEM morphologies of porous zinc films at different temperatures: (a), (b) 45 °C; (c), (d) 60 °C

大, 孔径减小, 孔壁的厚度增加; 当  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度为 1.0 mol/L 时, 孔壁疏松, 晶粒较大(图 3(a)和(b)), 当  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度为 3.0 mol/L 时, 孔径减小, 孔壁增厚, 晶粒增大(图 3(c)和(d)). 因为无机离子在气/液界面上的吸附可增强气泡之间的双电层斥力, 抑制了气泡的凝聚<sup>[22]</sup>, 所以提高  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的浓度有利于形成较小的氢气泡模板, 从而得到较小孔径的薄膜; 另一方面,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水解形成的  $\text{NH}_4^+$  能与  $\text{Zn}^{2+}$  形成络合物, 可能会影响锌的阴极电沉积过程, 从而导致晶粒尺寸和形状发生变化。只有当  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度为 2.0 mol/L 时(图 1(c)和(d))可以得到孔径和孔壁合适的多孔锌薄膜。

控制镀液组成为 0.05 mol/L  $\text{ZnSO}_4$ +2.0 mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 电流密度为 0.5  $\text{A}/\text{cm}^2$ , 改变镀液温度所得多孔锌薄膜的形貌如图 4 所示。与 30 °C(图 1(b))条件下得到的薄膜相比, 较高温度下得到的薄膜主孔径减小, 孔壁增厚, 镀层较为粗糙, 孔壁上的枝晶显著增大。由此可见, 较低的镀液温度有利于得到晶粒更小的多孔锌薄膜。

#### 2.1.4 多孔锌薄膜的结构

图 5 所示为 0.05 mol/L  $\text{ZnSO}_4$  和 2.0 mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的溶液中, 电流密度分别为 0.3、0.5 和 0.8  $\text{A}/\text{cm}^2$  时所得镀层的 XRD 谱。由图 5 可见, 不同电流密度下得到的多孔锌薄膜的衍射特征基本相同, 均出现了对应

于金属锌(002)、(100)、(101)、(102)、(103)晶面的衍射峰, 且没有出现明显的晶面择优。这可能是因为在较大的电流密度下, 晶体成核和生长的速度都较快, 晶体生长和分布的随机性增加<sup>[23]</sup>。

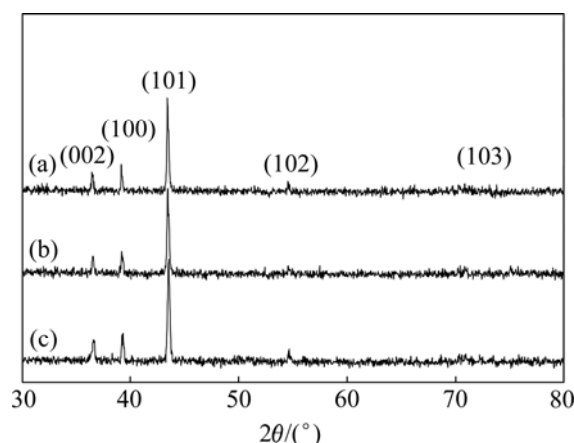


图 5 不同电流密度下多孔锌薄膜的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of porous Zn films at various current densities: (a) 0.3  $\text{A}/\text{cm}^2$ ; (b) 0.5  $\text{A}/\text{cm}^2$ ; (c) 0.8  $\text{A}/\text{cm}^2$

实验结果表明, 在高度阴极极化条件下能够简易地电沉积出多孔金属锌薄膜, 通过改变电流密度、镀液组成及温度等参数可以调控薄膜的孔径大小和孔壁的形貌。

## 2.2 微/纳米多孔 ZnO 薄膜的形貌和结构的表征及光催化性能

### 2.2.1 多孔 ZnO 薄膜的形貌和结构

电沉积的多孔金属锌薄膜经过 350 °C 下氧化 1 h 和 450 °C 下氧化 2 h 后得到微/纳米多孔 ZnO 薄膜。图 6 所示为 ZnO 薄膜的 SEM 形貌和 XRD 谱。对比图 1 可以看出, 加热氧化前后薄膜的多孔结构基本没有改变, 但孔壁上的枝晶形貌发生了较大的变化, 枝晶上的六边形结构消失(图 6(b), (d), (f))。这说明本研究中

所选的热处理条件对多孔形貌的影响较小, 但对孔壁的微/纳米结构有重要影响。热处理条件对所得 ZnO 薄膜形貌及性能的影响还有待进一步系统研究。由图 6(g)可知, 经过加热氧化后, 样品衍射峰的  $2\theta$  角分别为 31.7°、34.4°、36.2°、47.5°、56.6°、62.8°和 67.9°, 这与六边形 ZnO(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103) 和(112)晶面分别对应, 说明金属态的锌已完全转化成为六方纤锌矿结构的 ZnO, 而且它们的结构特征基本相同, 与制备金属锌的条件无关。根据谢乐公

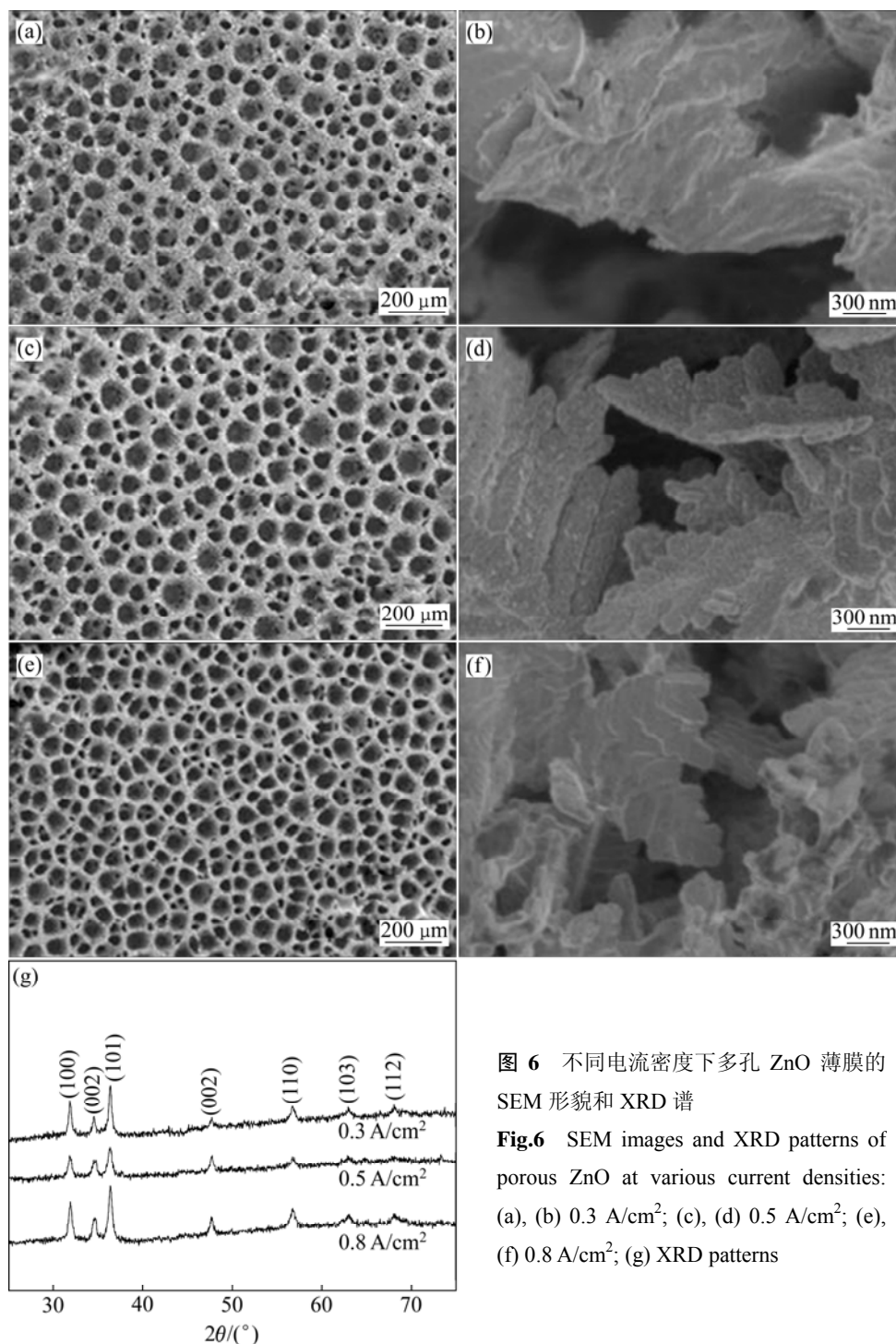


图 6 不同电流密度下多孔 ZnO 薄膜的 SEM 形貌和 XRD 谱

Fig.6 SEM images and XRD patterns of porous ZnO at various current densities: (a), (b) 0.3 A/cm<sup>2</sup>; (c), (d) 0.5 A/cm<sup>2</sup>; (e), (f) 0.8 A/cm<sup>2</sup>; (g) XRD patterns

式由 XRD 衍射峰半峰宽计算的晶粒平均尺寸在 30~40 nm 之间。XRD 和 SEM 分析结果均表明所得的 ZnO 薄膜具有微/纳米多孔结构的特征。

### 2.2.2 多孔 ZnO 薄膜的光催化性能

用微/纳米多孔 ZnO 薄膜(表观面积  $2.0 \text{ cm}^2$ , ZnO 量  $4 \text{ mg/cm}^2$ )作为光催化剂, 罗丹明 B( $7 \text{ mg/L}$ )溶液经光照一定时间后, 罗丹明 B 的颜色逐步消退。图 7(a)~(c)给出了 3 种多孔 ZnO 薄膜为光催化剂, 经不同光照时间后罗丹明 B 的紫外-可见吸收光谱的变化。由图 7 可以看出, 光照 3 h 后, 罗丹明 B 在 555 nm 最大吸收峰<sup>[24]</sup>的吸光度均下降约 50%, 与电沉积金属锌的电流密度基本无关。但光照 6 h 后,  $0.3 \text{ A/cm}^2$  下得到的多孔 ZnO 使罗丹明 B 的吸光度下降了约 95%(图 7(a)), 而  $0.5$  和  $0.8 \text{ A/cm}^2$  下得到的多孔 ZnO 仅分别下降了约 75% 和 65% (图 7(b), (c)), 表明  $0.3 \text{ A/cm}^2$  得到的多孔 Zn 氧化得到的 ZnO 光催化性能最好。3 种多孔 ZnO 的 XRD 衍射特征基本相同(图 6(g)), 即其结构相同, 但 SEM 揭示它们在微/纳米层次上的形貌不同, 光催

化性能的差别应与此有关。LI 等<sup>[25]</sup>的研究表明, ZnO 颗粒的形貌对光催化氧化乙醛性能有重要影响。由此可知, 在相同的热处理条件下, 通过调节金属 Zn 的电沉积条件, 能够得到不同微观形貌的微/纳米多孔 ZnO 薄膜, 进而改善薄膜的光催化性能。但光催化剂形貌与其光催化性能之间的内在联系还有待更深入的研究。图 7(d)所示为不同光催化条件下罗丹明 B 溶液的吸光度随时间的变化(ZnO 样品与图 7(a)相同)。从图 7(d)可以看出, 有多孔 ZnO 薄膜存在时, 随着光照时间的增加, 罗丹明 B 溶液吸光度逐渐降低(6 h 后降低 95%)。而仅有 ZnO 但没有光照或者仅有光照但没有 ZnO 时, 6 h 后溶液中罗丹明 B 的吸光度降低不到 5%, 进一步表明本实验制备的多孔 ZnO 薄膜具有光催化降解罗丹明 B 的活性。此外, 从图 7(a)~(c)还可看出, 在不同光照时间下, 罗丹明 B 的紫外-可见吸收光谱中各个吸收的峰位保持不变, 而且没有明显出现光降解中间产物(如罗丹明、含氮的乙基化合物<sup>[26]</sup>)的吸收峰, 意味着在微/纳米多孔 ZnO 薄膜的催化下,

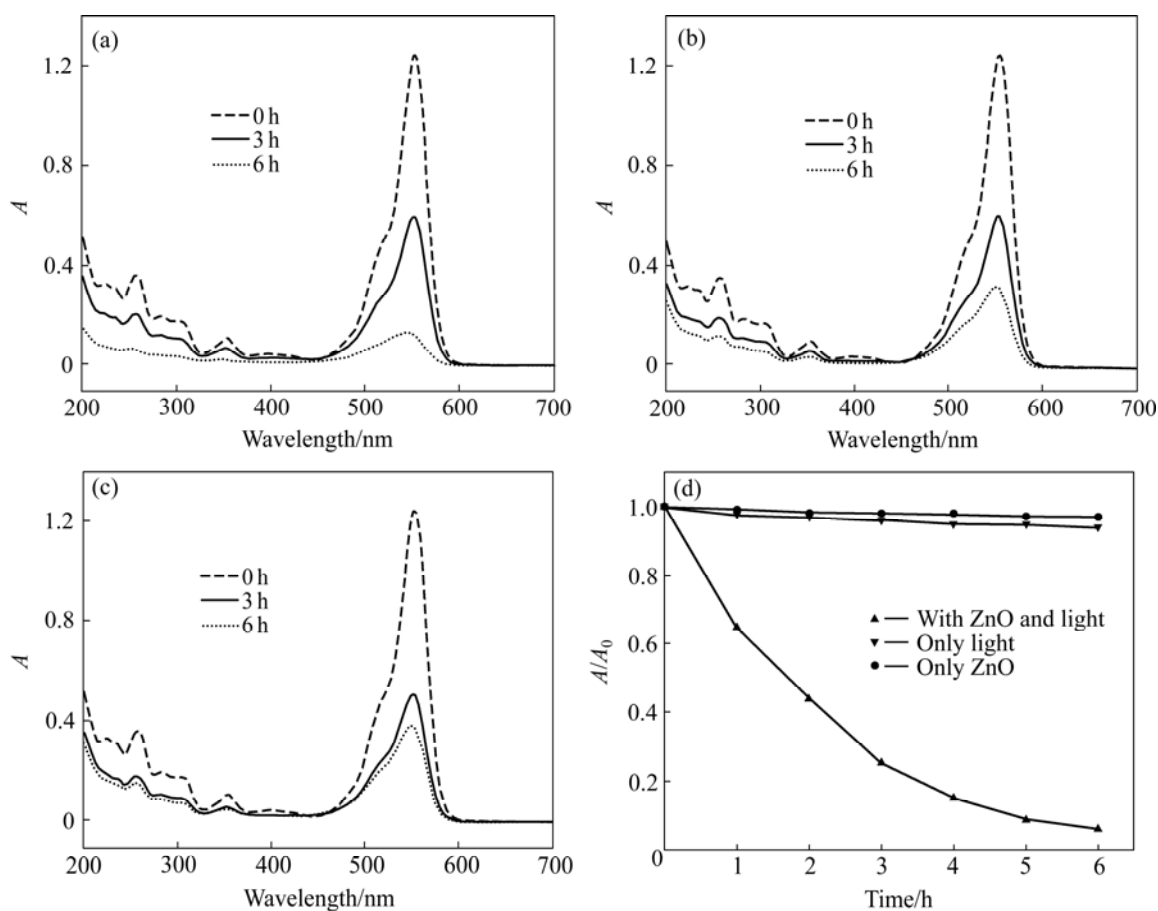


图 7 不同 ZnO 催化下罗丹明 B 紫外-可见吸收光谱随光照时间的变化

**Fig.7** Changes of UV-vis spectra of rhodamine B with time of exposure to light when presence of ZnO films prepared at various current densities: (a), (d)  $0.3 \text{ A/cm}^2$ ; (b)  $0.5 \text{ A/cm}^2$ ; (c)  $0.8 \text{ A/cm}^2$ ; (d) Degradation ratios in presence of ZnO with light both and ZnO or light only

罗丹明 B 的光降解以苯环的氧化开环反应为主<sup>[24]</sup>, 而且矿化较为彻底。微/纳米多孔 ZnO 薄膜的光催化降解罗丹明 B 效果与 KUO 等<sup>[27]</sup>利用蒸气传输法在硅基底上制备的 ZnO 纳米线薄膜材料的效果相似, 而我们制备微/纳米 ZnO 薄膜的方法更为简便、容易实现大规模生产。对同一样品在相同条件下进行了 10 次循环光催化实验, 其光降解效率均保持在 90% 以上。表明本研究所制备的微/纳米多孔 ZnO 薄膜具有较稳定的光催化性能。

结果表明, 运用简易的电沉积技术制备微/纳米多孔锌, 经过热处理可制备得到具有较好光催化降解有机废水性能的微/纳米多孔 ZnO 薄膜。通过优化制备条件以及对多孔 ZnO 进行表面修饰等途径, 如优化多孔金属锌的热处理温度及时间和 ZnO 表面修饰贵金属等, 可望进一步提高其光催化性能。

### 3 结论

1) 利用阴极析氢气泡作为模板能够简便地电沉积制备孔分布均匀、与基底结合好的微/纳米多孔锌薄膜。控制电流密度、镀液组成和温度可以调控薄膜的孔径大小和孔壁形貌。在 30 °C 的 0.05 mol/L ZnSO<sub>4</sub> 和 2 mol/L NH<sub>4</sub>Cl 溶液中, 电流密度 0.3~0.8 A/cm<sup>2</sup> 时可得到主孔径约为 50~100 μm 的微/纳米多孔 Zn 薄膜, 构成孔壁的枝晶由大小为 100~300 nm 的颗粒构成。

2) 微/纳米多孔 Zn 薄膜经过加热氧化后可得到具有相似微/纳米多孔形貌的 ZnO 薄膜。多孔 ZnO 薄膜显示出优异的光催化降解罗丹明 B 的性能及稳定性。在 0.3 A/cm<sup>2</sup> 电流下制备的多孔 ZnO 薄膜的光催化活性最好, 经过 6 h 光照射后罗丹明 B 的降解率达 90% 以上。

### REFERENCES

- [1] CHEN Y F, BAGNALL D M, KOH H J, PARK K T, HIRAGA K J, ZHU Z Q, YAO T. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization[J]. *J Appl Phys*, 1998, 84: 3912-3918.
- [2] ZHANG X Y, DAI J Y, LAM C H, WANG H T, WEBLEY P A, LI Q, ONG H C. Zinc/ZnO core-shell hexagonal nanodisk dendrites and their photoluminescence[J]. *Acta Mater*, 2007, 55(15): 5039-5044.
- [3] BARKER A, CROWTHER S, REES D. Room-temperature r.f. magnetron sputtered ZnO for eletromechanical devices[J]. *Sens Actuators A*, 1997, 58: 229-235.
- [4] 刘长松, 秦优陪, 李志文, 浦培中, 王玲. ZnO 微纳米结构薄膜的光响应润湿性[J]. *中国有色金属学报*. 2008, 18(8): 1517-1521.
- LIU Chang-song, QIN You-pei, LI Zhi-wen, PU Pei-zhong, WANG Ling. Photoresponsive wettability of ZnO micro-nanostructure films[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(8): 1517-1521.
- [5] KU C H, WU J J. Chemical bath deposition of ZnO nanowire-nanoparticle composite electrodes for use in dye-sensitized solar cells[J]. *J Nanotechnol*, 2007, 18: 505706.
- [6] YE C H, BANDO Y, SHEN G Z, GOLBERG D. Thickness-dependent photocatalytic performance of ZnO nanoplatelets[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 15146-15151.
- [7] 金伟, 田彦文. 氧化锌的制备及其光催化性能研究[J]. *材料与冶金学报*, 2007, 6(1): 29-32.
- JIN Wei, TIAN Yan-wen. Preparation and photocatalytic property of ZnO[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2007, 6(1): 29-32.
- [8] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, BAHNEMANN D W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chem Rev*, 1995, 95: 69-96.
- [9] LI Z W, GAO W, REEVES R J. Zinc oxide films by thermal oxidation of zinc thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(7/8): 3323-3329.
- [10] 陈艺锋, 唐谟堂, 张保平, 杨声海. 气相氧化法制备氧化锌的结晶形貌[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(3): 504-508.
- CHEN Yi-feng, TANG Mo-tang, ZHANG Bao-ping, YANG Sheng-hai. Crystal morphologies of ZnO obtained by oxidizing zinc vapor[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(3): 504-508.
- [11] GREENE L E, LAW M, TAN D H, MONTANO M, GOLDBERGER J, SOMORJAI G, YANG P D. General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds[J]. *Nano Lett*, 2005, 5: 1231-1236.
- [12] 陈政, 王玲玲, 姜万涛, 严春美, 赵晓鹏. 多孔纳米氧化锌的模板法优化制备与电致发光特性[J]. *无机材料学报*, 2007, 22(5): 901-906.
- CHEN Zheng, WANG Ling-ling, JIANG Wan-tao, YAN Chun-mei, ZHAO Xiao-peng. Optimized fabrication of the mesoporous ZnO via template method and its electroluminescence characteristics[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, 22(5): 901-906.
- [13] LI Y Y, LI Y X, WU Y L, SUN W L. Preparation and photoluminescent properties of zinc oxide phosphor[J]. *J Lumin*, 2007, 126(1): 177-181.
- [14] ZHANG L S, CHEN Z G, TANG Y W, JIA Z J. Low temperature cathodic electrodeposition of nanocrystalline zinc oxide thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 492(1/2): 24-29.
- [15] YAN H W, YANG Y L, FU Z P, YANG B F, XIA L S, FU S Q,



- LI F Q. Fabrication of 2D and 3D ordered porous ZnO films using 3D opal templates by electrodeposition[J]. *Electrochem Commun*, 2005, 7: 1117–1121.
- [16] YEO K H, TEH L K, WONG C C. Process and characterization of macroporous periodic nanostructured zinc oxide via electrodeposition[J]. *J Cryst Growth*, 2006, 287(1): 180–184.
- [17] DANESHVAR N, SALARI D, KHATAEE A R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>[J]. *J Photochem Photobiol Chem A*, 2004, 162: 317–322.
- [18] TSAI W L, HS P C, HWU Y, CHEN C H, CHANG L W, JE J H, LIN H M, GROSO A, MARGARITONDO G. Electrochemistry building on bubbles in metal electrodeposition[J]. *Nature*, 2002, 417: 139.
- [19] 孙雅峰, 牛振江, 岑树琼, 李则林. 氢气泡模板法电沉积制备三维多孔铜薄膜[J]. *电化学*, 2006, 12(2): 177–182.  
SUN Ya-feng, NIU Zhen-jiang, CEN Shu-qiong, LI Ze-lin. Electrodeposition of three-dimensional porous copper films using hydrogen bubbles as template[J]. *Electrochemistry*, 2006, 12(2): 177–182.
- [20] SHIN H C, LIU M L. Copper foam structures with highly porous nanostructured walls[J]. *Chem Mater*, 2004, 16: 5460–5464.
- [21] 陈志钢, 唐一文, 张丽莎, 陈正华, 贾志杰. 氧化锌薄膜的电化学沉积和表征[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(6): 612–615.  
CHEN Zhi-gang, TANG Yi-wen, ZHANG Li-sha, CHEN Zheng-hua, JIA Zhi-jie. Electrochemical deposition and characterization of zinc oxide thin films[J]. *Acta Physico-chimica Sinica*, 2005, 21(6): 612–615.
- [22] DESCHENES L A, BARRETT J, MULLER L J, FOURKAS J T, MOHANTY U. Inhibition of bubble coalescence in aqueous solutions. 1: Electrolytes[J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 5115–5119.
- [23] LO'PEZ C M, CHOI K S. Electrochemical synthesis of dendritic zinc films composed of systematically varying motif crystals[J]. *Langmuir*, 2006, 22(25): 10625–10629.
- [24] 刘华俊, 彭天右, 彭正合, 戴珂. Dy/WO<sub>3</sub> 光催化降解罗丹明 B 的反应机理[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2007, 53(2): 127–132.  
LIU Hua-jun, PENG Tian-you, PENG Zheng-he, DAI Ke. Photocatalytic degradation mechanism of RB over dy-doped WO<sub>3</sub> photocatalysts[J]. *J Wuhan Univ (Nat Sci Ed)*, 2007, 53(2): 127–132.
- [25] LI D, HANEDA H. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis[J]. *Chemosphere*, 2003, 51(2): 129–137.
- [26] WU J M, ZHANG T W. Photodegradation of rhodamine B in water assisted by titania films prepared through a novel procedure[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2004, 162: 171–177.
- [27] KUO T J, LIN C N, HUANG M H. Growth of ultralong ZnO nanowires on silicon substrates by vapor transport and their use as recyclable photocatalysts[J]. *Chem Mater*, 2007, 19(21): 5143–5147.

(编辑 李向群)