

ZnO 的电化学制备及银修饰对其光催化的影响

魏守强, 张瑜, 赵佳新, 戴诗行, 孙劲松, 邵忠财

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

摘要: **目的** 优化 ZnO 电化学制备工艺, 使用银修饰提高薄膜的光催化性能。**方法** 采用单因素实验, 对薄膜的活性和稳定性进行评价, 研究电化学和光催化沉积银的氧化锌薄膜的光催化活性和稳定性, 研究空穴剂、光催化时间、硝酸银的浓度对氧化锌薄膜的影响。使用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 对膜层进行表征。**结果** 电流密度为 3.33 mA/cm^2 , 电解 10 min 时, 制备的纯氧化锌薄膜金橙 II 脱色率最好, 且脱色时间与脱色率成正相关。电化学沉积银的薄膜有严重的脱落现象, 误差较大。加入 0.05 mol/mL 的硝酸银, 光催化 10 min 的光催化沉积氧化锌薄膜的稳定性、去除率较好, 脱色率最小。选取的空穴清除剂中, 加入 0.05 mol/mL 乙醇时, 薄膜没有脱落现象, 脱色率较低。光催化沉积银的氧化锌薄膜在 $2\theta=30.92^\circ$ 和 26.3° 处有 ZnO 的最强峰, 在 $2\theta=37.9^\circ$ 处有 Ag 的最强峰。**结论** 电流强度为 20 mA, 电解时间为 10 min, 硝酸银浓度为 0.5 mol/mL , 硝酸银浓度为 0.05 mol/mL , 空穴清除剂乙醇浓度为 0.05 mol/mL , 光催化时间为 10 min 时, 制备的薄膜最适宜。经过银修饰的氧化锌薄膜明显比纯氧化锌薄膜光催化效果好。在制备银修饰氧化锌薄膜时加入空穴清除剂, 其光催化效果明显又比不加空穴清除剂的光催化效果好。

关键词: 氧化锌; 银修饰; 光催化; 电化学沉积

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)08-0058-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.08.009

Effect of Electrochemical Preparation and Silver Modification of ZnO on Its Photocatalysis

WEI Shou-qiang, ZHANG Yu, ZHAO Jia-xin, DAI Shi-hang, SUN Jin-song, SHAO Zhong-cai

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

ABSTRACT: The work aims to optimize the electrochemical preparation process of ZnO and improve the photocatalytic performance of thin films by silver modification. Single-factor experiments were used to evaluate the activity and stability of the films. The photocatalytic activity and stability of electrochemically and photocatalytically deposited silver ZnO films were studied. The effects of hole-agents, photocatalytic time and concentration of silver nitrate on zinc oxide films were studied. The films were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). When the current density was 3.33 mA/cm^2 and electrolysis time was 10 min, the decolorization rate of the prepared pure zinc oxide film gold orange II was the best, and the decolorization time was positively correlated with the decolorization rate. Electrochemically deposited silver

收稿日期: 2018-01-14; 修订日期: 2018-03-25

Received: 2018-01-14; **Revised:** 2018-03-25

基金项目: 辽宁省自然科学基金 (201602648); 辽宁省高等学校创新人才支持计划 (LR2017079)

Fund: Supported by Natural Science Foundation of Liaoning Province (201602648) and Program for Liaoning Innovation Talents in University (LR2917079)

作者简介: 魏守强 (1962—), 男, 硕士, 教授, 主要研究方向为表面工程。

Biography: WEI Shou-qiang (1962—), Male, Master, Professor, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 邵忠财 (1967—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为腐蚀与防护。

Corresponding author: SHAO Zhong-cai (1967—), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and protection.

film had serious shedding phenomenon with larger error. With the addition of 0.05 mol/mL silver nitrate, zinc oxide film with photocatalysis for 10 min had better stability and removal rate and the smallest decolorization rate. The film did not exfoliate and the decolorization rate was low when 0.05 mol/mL ethanol was added in the selected hole scavenger. Zinc oxide film of the photocatalytic deposition silver contained zinc oxide at $2\theta=30.92^\circ$ and 26.3° ; and contains the strongest peak of Ag at $2\theta=37.9^\circ$. The films are the best when prepared at current density of 20 mA, electrolysis time of 10 min, concentration of zinc nitrate of 0.5 mol/mL, concentration of silver nitrate of 0.05 mol/mL, hole scavenger ethanol concentration of 0.05 mol/mL and photocatalytic time of 10 min. The silver-modified zinc oxide film is obviously better than the pure zinc oxide film in photocatalytic effect. Adding hole scavenger in the preparation of the silver-modified zinc oxide film has a better photocatalytic effect than the preparation without hole scavenger.

KEY WORDS: zinc oxide; silver modification; photocatalytic; electrochemical deposition

随着人们对光催化技术和半导体材料的深入探索,越来越多的光催化材料被发现,并在生产中得以应用^[1]。其中 ZnO 以其能带隙和激子束缚能大,透明度高,常温发光性能优异^[2],被广泛应用于半导体领域的液晶显示器和光催化晶体管中^[3-5]。现如今,许多先进的沉积和生长技术被用于 ZnO 薄膜的制备^[6],如分子束外延(MBE)、激光脉冲沉积(PLD)^[7-9]、金属有机化学气相沉积(MOCVD)、磁控溅射、溶胶-凝胶(Sol-Gel)和电化学沉积等方法^[10]。其中,电化学沉积法是在电极和溶液界面上进行电能和化学能相互转化的反应,可生长多种类型的材料(金属、半导体、导电聚合物、陶瓷、超导体等)及其纳米结构^[11-14]。与此同时,一些学者合成了具有不同形貌的单一氧化锌,也有学者通过掺杂一些稀土或特殊的金属离子来有效提高氧化锌的光催化活性^[15]。在 ZnO 薄膜的制备技术中,电化学沉积法具有操作成本低、沉积温度低、膜厚度容易控制、可以大面积生产等优点^[16]。薄膜型光催化材料具有易于回收等优点,但电化学沉积制备的 ZnO 薄膜自身光催化能力较弱^[17]。

本次实验采用电解沉积法,在电极和溶液界面上进行电能和化学能的相互转化来制备氧化锌。以硝酸锌作为电解液,导电玻璃作阴极,铂丝作阳极,首次用银修饰,观察其对光催化的影响。研究了电极电势和沉积时间等参数对 ZnO 薄膜结构、表面形貌以及光学性质的影响。重点考察了 ZnO 薄膜在硝酸锌水溶液体系中的制备,并研究 ZnO 薄膜在紫外光下的光催化氧化能力,确定适宜的溶液体系。另外,对所选择体系制备的 ZnO 薄膜的光催化能力进行了评价和表征。

1 试验

1.1 试验方案

方法一:导电玻璃作阴极,铂丝作阳极,烧杯中加入硝酸锌溶液,电解制备氧化锌薄膜。

方法二:导电玻璃作阴极,铂丝作阳极,烧杯中

加入硝酸锌和适量的硝酸银溶液,进行电解制备出薄膜,再将产品放入金橙 II 中光催化,最后检测吸光度值。

方法三:导电玻璃作阴极,铂丝作阳极,烧杯中加入硝酸锌溶液,电解制备氧化锌薄膜,将产品放入硝酸银溶液中光催化一段时间进行银修饰,然后再次将产品放入金橙 II 中光催化,最后检测吸光度值。

1.2 基片清洗

本试验采用的基片为导电玻璃基片,对基片的清洗步骤为:1)用稀盐酸进行清洗,然后冲洗干净。2)用碱性洗液除油去渍,轻轻擦洗基片表面,然后冲洗干净。3)用无水乙醇清洗基片。4)用大量去离子水冲洗干净后备用。

1.3 电沉积和紫外光催化装置

采用简单的两电极体系,以导电玻璃(2 cm×5 cm,有效使用面积为 6 cm²)为阴极,铂丝为阳极(两电极间距为 2 cm),用蒸馏水配制的一定浓度的电解质溶液作为电沉积液,利用恒电流法,沉积一定时间,即可在导电玻璃基体上得到一层薄膜。铂丝连接恒电位仪的辅助电极,导电玻璃连接研究电极,如图 1 所示。工作电流为恒电流,电流量程为 200 mA。

本试验主要研究的是氧化锌薄膜和银修饰氧化锌薄膜对金橙 II 的脱色处理。反应装置是用纸板和不透光的布搭建成的 1 m³ 的密闭光催化反应箱,反应箱中装有紫外灯,如图 2 所示。

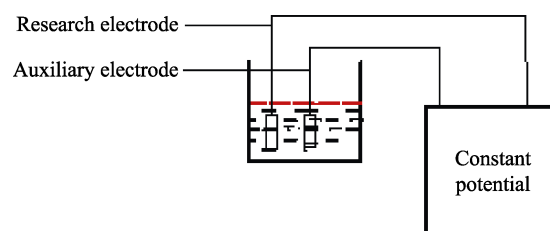


图 1 电化学沉积实验装置图

Fig.1 Electrochemical deposition experimental device

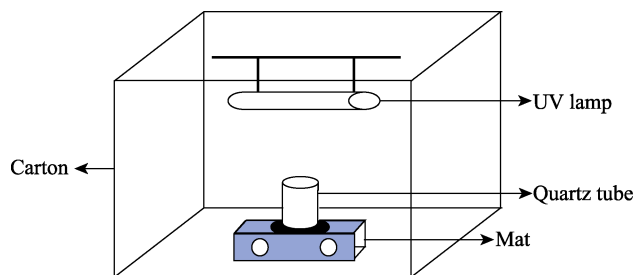


图 2 紫外催化反应装置
Fig.2 Ultraviolet catalytic reaction device

1.4 性能测试及组织观察

采用 VEGA3XMU 型扫描电子显微镜对薄膜进行 SEM/EDS 分析。采用岛津 6100 型 XRD 衍射仪分析薄膜成分。

2 结果及分析

2.1 光催化活性和稳定性

2.1.1 纯氧化锌薄膜

导电玻璃作阴极，铂丝作阳极，烧杯中加入硝酸锌溶液，电解制备氧化锌。电流强度 (I) 分别为 20、15、10 mA，电解时间分别为 10、15、20 min，导电玻璃有效面积 (S) 为 6 cm^2 ，电流密度计算公式为 I/S 。从表 1 中可以看出，电流密度为 3.33 mA/cm^2 (即电流 20 mA)，电解时间 10 min 时，金橙 II 脱色率最好。

表 1 纯氧化锌薄膜脱色率
Tab.1 Decolorization rate of pure zinc oxide film

Current density $/(mA \cdot cm^{-2})$	Absorbance ($A_1 \rightarrow A_2$)	Decolorization rate/%
3.33	0.584 \rightarrow 0.432	26.0
2.50	0.504 \rightarrow 0.390	22.6
1.67	0.512 \rightarrow 0.400	21.9

用 10 mL 金橙 II 进行光催化时，每隔 60 min 测一次吸光度值，共计 3 次。测得金橙 II 的起始吸光度值为 0.515。从表 2 中可以看出，在误差允许范围内，单纯氧化锌薄膜是比较稳定的。每隔 60 min 测一次，每次上面都有金橙 II 沉积，所以去除率有所下降，但是在误差范围内。在此条件下测试光催化对其

表 2 使用次数与光催化活性的关系
Tab.2 Relationship between the number of times
of use and the photocatalytic activity

Frequency/times	Absorbance ($A_1 \rightarrow A_2$)	Decolorization rate/%
1	0.515 \rightarrow 0.410	20.4
2	0.515 \rightarrow 0.452	12.2
3	0.515 \rightarrow 0.475	7.8

的影响，每隔 10 min 用分光光度计测光催化溶液的吸光度。从表 3 中可以看出，在误差允许范围内，光催化金橙 II 的脱色时间与脱色率成正相关。

表 3 光催化时间的影响
Tab.3 Effect of photocatalytic time

Time/min	Absorbance ($A_1 \rightarrow A_2$)	Decolorization rate/%
10	0.518 \rightarrow 0.493	4.8
20	0.518 \rightarrow 0.471	9.1
30	0.518 \rightarrow 0.469	10.6
40	0.518 \rightarrow 0.463	10.6
50	0.518 \rightarrow 0.457	11.8
60	0.518 \rightarrow 0.451	12.9

2.1.2 电化学沉积银的氧化锌薄膜

导电玻璃作阴极，铂丝作阳极，烧杯中加入硝酸锌和适量的硝酸银溶液进行电解，制备出银修饰薄膜。从表 4 中可以看出，电流密度为 1.67 mA/cm^2 (即电流为 10 mA)，电解时间为 20 min 时，脱色率最好。但在做实验的过程中发现，做出的银修饰薄膜从电解装置中取出时有严重的脱落现象，导致试验有较大误差。这种方法有待更深层次的研究。

表 4 电化学沉积银氧化锌薄膜脱色率
Tab.4 Decolorization rate of electrochemically
deposited silver-zinc oxide thin film

Current density $/(mA \cdot cm^{-2})$	Absorbance ($A_1 \rightarrow A_2$)	Decolorization rate/%
3.33	0.535 \rightarrow 0.306	42.8
2.50	0.581 \rightarrow 0.401	31.0
1.67	0.531 \rightarrow 0.206	61.2

2.1.3 光催化沉积银的氧化锌薄膜

导电玻璃作阴极，铂丝作阳极，烧杯中加入硝酸锌溶液，电解制备氧化锌薄膜；将产品放入硝酸银溶液中光催化一段时间进行银修饰，制备出银修饰薄膜。从表 5 中可以看出，在误差允许范围内，三者的光催化效果相差不大。再结合表 3 可以得出，在电流密度为 3.33 mA/cm^2 (即电流为 20 mA)，电解时间为 10 min 时，脱色率最好。从表 6 中可以看出，在误差允许范围内，光催化沉积银氧化锌薄膜是比较稳定

表 5 光催化沉积银氧化锌薄膜脱色率
Tab.5 Decolorization rate photocatalytically
deposited silver-zinc oxide thin film

Current density $/(mA \cdot cm^{-2})$	Absorbance ($A_1 \rightarrow A_2$)	Decolorization rate/%
3.33	0.557 \rightarrow 0.434	22.0
2.50	0.533 \rightarrow 0.415	22.1
1.67	0.533 \rightarrow 0.425	20.3

表 6 光催化沉积银氧化锌薄膜的稳定性
Tab.6 Stability of silver-zinc oxide thin films
by photocatalytic deposition

Frequency/times	Absorbance (A ₁ →A ₂)	Decolorization rate/%
1	0.515→0.316	38.6
2	0.515→0.425	17.5
3	0.515→0.455	11.7

的。表 6 中去除率下降的原因是: 每隔 60 min 测一次, 每次上面都有金橙 II, 致使薄膜厚度有所增加。

2.2 空穴清除剂对氧化锌薄膜的影响

由表 1 可知, 电流密度为 3.33 mA/cm² (即电流为 20 mA), 电解时间为 10 min 时, 去除率最好。因此, 在此条件下测加入不同的空穴清除剂对光催化的影响。加入的空穴清除剂分别为 5 mL、0.05 mol/mL 的乙醇溶液、甲醇溶液和柠檬酸溶液。从表 7 可以看出, 在误差允许的范围内, 加入柠檬酸和乙醇这两种空穴清除剂时, 结果相差不大。但在做实验的过程中发现, 加入柠檬酸时制备出的银修饰氧化锌薄膜有脱落现象。综合以上分析可以得出, 用乙醇这种空穴清除剂较好。

表 7 空穴清除剂对薄膜脱色率的影响

Tab.7 Effect of hole scavenger on decolorization rate of film

Hole scavenger	Absorbance (A ₁ →A ₂)	Decolorization rate/%
Citric acid	0.551→0.311	43.6
Ethanol	0.552→0.330	40.2
Methanol	0.562→0.375	33.3

2.3 光催化沉积银的时间对薄膜光催化活性的影响

由以上可知, 电流密度为 3.33 mA/cm² (即电流为 20 mA), 电解时间为 10 min 时, 加入 10 mL 的 0.05 mol/mL 硝酸银和 5 mL 的 0.05 mol/mL 乙醇时, 光催化最佳。现在改变光催化时间 (分别为 60、40、

20、10、5 min), 再来测定。从表 8 可以看出, 在误差允许的范围内, 光催化 10 min 时最为适宜。

表 8 光催化沉积银的时间对薄膜脱色率的影响
Tab.8 Effect of time of photocatalytically deposited
silver on decolorization rate of thin films

Time/min	Absorbance (A ₁ →A ₂)	Decolorization rate/%
60	0.552→0.330	43.6
40	0.536→0.347	35.3
20	0.521→0.248	52.4
10	0.514→0.212	58.8
5	0.513→0.259	49.5

2.4 硝酸银浓度对薄膜光催化活性的影响

电流密度为 3.33 mA/cm² (即电流为 20 mA), 电解时间为 10 min 时, 分别加入 0.005、0.01、0.05、0.1 mol/mL 的硝酸银溶液 (均为 10 mL) 和 5 mL 乙醇进行光催化银修饰 10 min, 金橙 II 脱色 60 min。从表 9 可以看出, 在误差允许的范围内, 硝酸银浓度为 0.05 mol/mL 时, 效果最佳。

表 9 硝酸银浓度对薄膜脱色率的影响

Tab.9 Effect of silver nitrate concentration on
decolorization rate of thin films

Silver nitrate concentration /(mol·mL ⁻¹)	Absorbance (A ₁ →A ₂)	Decolorization rate/%
0.1	0.517→0.306	40.8
0.05	0.514→0.212	58.8
0.01	0.521→0.387	25.7
0.005	0.533→0.448	15.9

2.5 XRD 分析

由图 3a 可知, 纯氧化锌薄膜在 2θ=30.92°和 26.3°处有 ZnO 的 2 个最强峰, 在 2θ=20.1°、27.2°和 32.8°处有 Zn(OH)₂ 的 3 个最强峰。由图 3b 可知, 银修饰的氧化锌薄膜同样在 2θ=30.92°处有 ZnO 的最强峰,

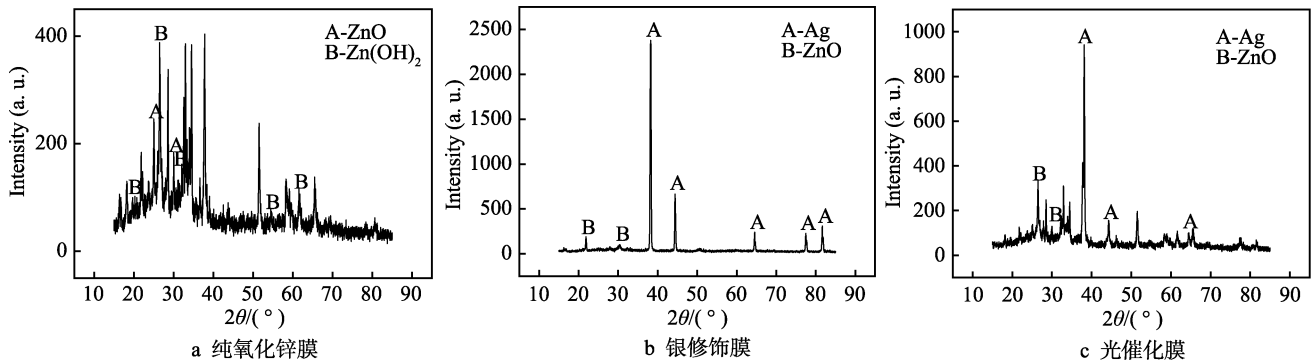


图 3 薄膜的 XRD 图

Fig.3 Thin film XRD pattern: (a) pure zinc oxide film, (b) silver modified film, (c) photocatalytic film

同时在 $2\theta=37.9^\circ$ 、 44.2° 和 64.2° 处有 Ag 的峰。

取 50 mL 的 0.5 mol/mL 硝酸锌溶液加入烧杯中, 恒电位仪的开关打到极化上, 开始电解一定的时间, 制备出氧化锌薄膜。再将氧化锌薄膜放进加入 10 mL 的 0.05 mol/mL 硝酸银溶液和 5 mL 的 0.05 mol/mL 乙醇溶液的石英管中, 放入紫外催化反应装置, 光催化 10 min, 制备出加入空穴清除剂的银修饰的氧化锌薄膜。对此薄膜进行 XRD 表征, 结果如图 3c 所示。在 $2\theta=30.92^\circ$ 和 26.3° 处有 ZnO 的峰, 在 $2\theta=37.9^\circ$ 、 44.2° 和 64.2° 处有 Ag 的峰。通过对上述 XRD 图的解读及对比可知, 制备的薄膜确实是氧化锌薄膜, 不管是电

化学沉积, 还是光催化沉积, 都在氧化锌薄膜上沉积了银。

2.6 SEM 和 EDS 分析

图 4a 是氧化锌薄膜的 SEM 图, 从图中可以看出, 电化学沉积方法制备的氧化锌薄膜大部分呈针状形貌, 仅有少部分呈块状, 颗粒的尺寸均匀性较好, 约为 $0.9\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 。结合 EDS 结果可以分析出, 导电玻璃上的薄膜为氧化锌薄膜。从图 4b 和图 4c 可以看出, A 处和 B 处的氧元素和锌元素含量比较接近, 表明其分布比较均匀, 这说明此次制备的氧化锌薄膜较好。

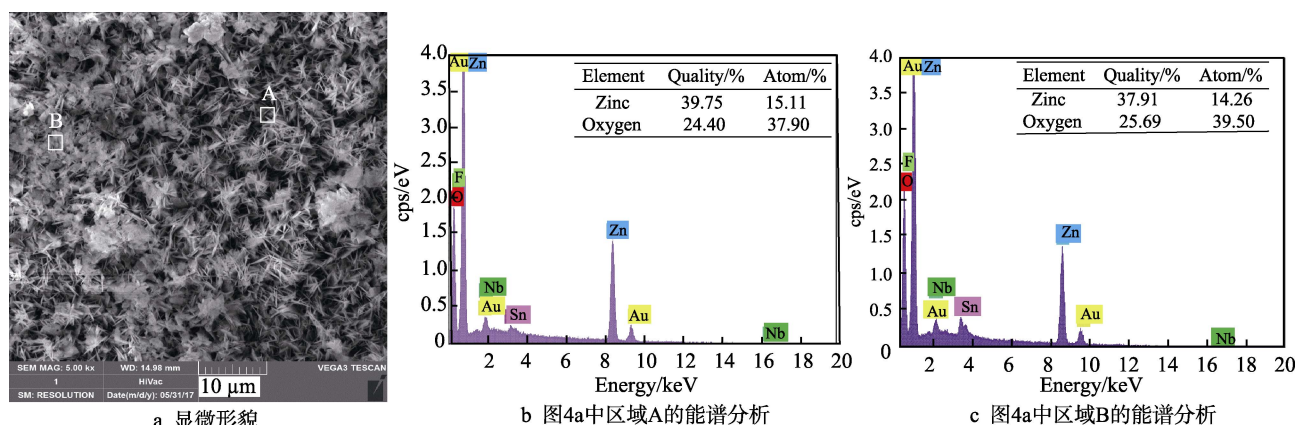


图 4 纯氧化锌膜的显微形貌和能谱分析

Fig.4 Micromorphology and energy spectrum analysis of pure zinc oxide films: a) micromorphology, b) EDS analysis of region A in Fig.4a, c) EDS analysis of region B in Fig.4b

图 5a 是银修饰氧化锌薄膜的 SEM 图, 可以看出, 此图中的物质形状与纯氧化锌的 SEM 图不相似, 这说明此次制备的薄膜上还有其他物质, 即银。在氧化锌薄膜上沉积的银, 大部分呈块状形貌, 仅有少部分

呈颗粒状, 尺寸均匀性较好, 约为 $1.5\sim 6.6\ \mu\text{m}$ 。从图 5 可以分析出, 导电玻璃上的薄膜为氧化锌薄膜, 并且氧化锌薄膜表面上确实存在物质银。这说明, 在此次制备的氧化锌薄膜上光催化沉积了银, 且银的含量较高。

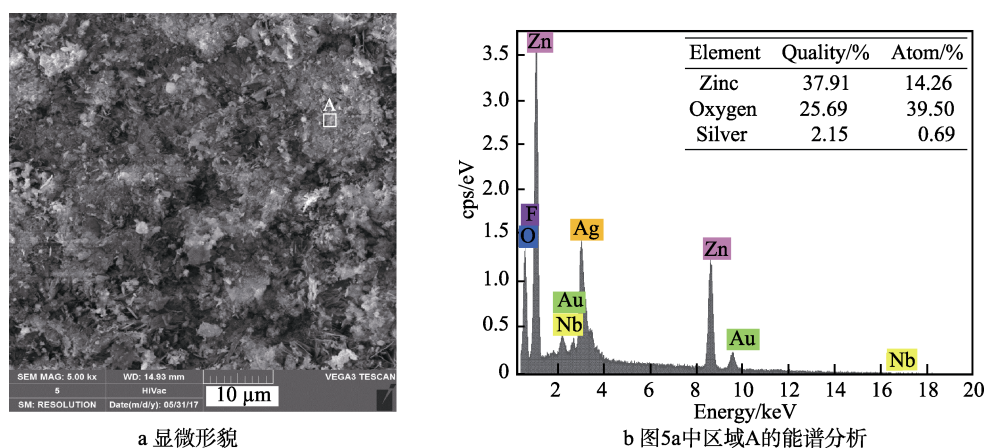


图 5 银修饰膜的显微形貌和能谱分析

Fig.5 Micromorphology and energy spectrum analysis of silver modified films: a) Micromorphology, b) EDS analysis of region A in Fig.5a

图 6a 是加入空穴清除剂的银修饰的氧化锌薄膜。光催化在氧化锌薄膜上沉积银, 大部分呈针状形

貌, 仅有少部分呈雪花状, 尺寸均匀性较好, 约为 $1.4\sim 7.3\ \mu\text{m}$ 。从图 6 可以分析出导电玻璃上的薄膜为

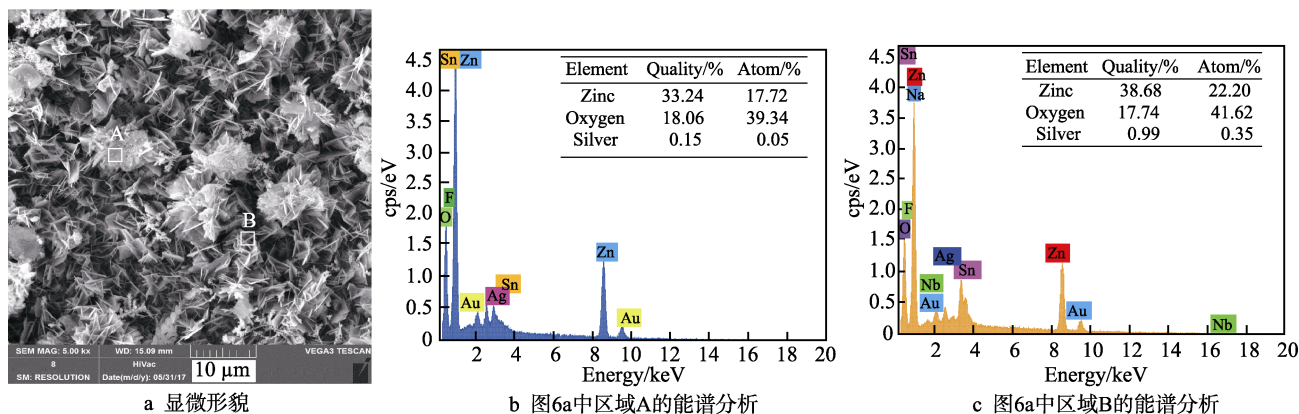


图 6 加入空穴剂薄膜的显微形貌和能谱分析

Fig.6 Micromorphology and energy spectrum analysis of cavity films: a) micromorphology, b) EDS analysis of region A in Fig.6 a, c) EDS analysis of region B in Fig.6b

氧化锌薄膜, 并且氧化锌薄膜表面上存在物质银, 且图 6 中区域 A 与区域 B 两处的银含量相近, 均比不加空穴剂的高。

3 结论

1) 经过多次试验及对制备薄膜的检测可以得出, 电流强度为 20 mA (即电流密度为 3.33 mA/cm^2), 电解时间为 10 min, 硝酸锌浓度为 0.5 mol/mL, 硝酸银浓度为 0.05 mol/mL, 空穴清除剂乙醇浓度为 0.05 mol/mL, 光催化时间为 10 min 时, 制备的薄膜最适宜。

2) 经过银修饰的氧化锌薄膜明显比纯氧化锌薄膜光催化效果好。在制备银修饰氧化锌薄膜时加入空穴清除剂, 其光催化效果明显比不加空穴清除剂的光催化效果好。

参考文献:

- [1] HUANG X Y, HAN S Y, HUANG W, et al. Enhancing solar cell efficiency: The search for luminescent materials as spectral converters[J]. Chemical society reviews, 2013, 42: 173-201.
- [2] 王存, 王鹏, 徐柏庆. ZnO-SnO₂ 纳米复合氧化物光催化剂催化降解对硝基苯胺[J]. 催化学报, 2004, 25(12): 967-972.
WANG Cun, WANG Peng, XU Bo-qing. Photocatalytic degradation of p-nitroaniline over ZnO-SnO₂ nanocomposite oxide photocatalyst[J]. Chinese journal of catalysis, 2004, 25(12): 967-972.
- [3] XU S, WANG Z L. One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties[J]. Nano research, 2011, 4(11): 1013-1018.
- [4] YI J B, PAN H, LIN J Y, et al. Ferromagnetism in ZnO nanowires derived from electro-deposition on AAO template and subsequent oxidation[J]. Advanced materials, 2008, 20: 1170-1174.
- [5] PAN Z W, DAI Z R, WANG Z L. Nanobelts of semiconducting oxides[J]. Science, 2001, 291: 1947-1949.
- [6] ZHAI T Y, LI L, MA Y, et al. One-dimensional inorganic nanostructures: synthesis, field-emission and photodetection[J]. Chemical society reviews, 2011, 40: 2986-3004.
- [7] PARK J S, MAENG W J, KIM H S, et al. Review of recent developments in amorphous oxide semiconductor thin-film transistor devices[J]. Thin solid films, 2012, 520: 1679-1693.
- [8] HUANG M H, MAO S, FEICK H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers[J]. Science, 2001, 292: 1897-1899.
- [9] CHOI Y S, KANG J W, HWANG D K, et al. Recent advances in ZnO-based light-emitting diodes[J]. IEEE Transactions on electron devices, 2010, 57(1): 26-41.
- [10] LIU H Y, AVRUTIN V, IAYUMSKAYA N, et al. Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices[J]. Superlattices and microstructures, 2010, 48(5): 458-484.
- [11] KONG X Y, DING Y, YANG R, et al. Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar nanobelts[J]. Science, 2004, 303: 1348-1351.
- [12] CHENG H M, HUANG K Y, LEE K M, et al. High-efficiency cascade CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells based on hierarchical tetrapod-like ZnO nanoparticles[J]. Physical chemistry chemical physics, 2012, 14(39): 13539-13548.
- [13] GOUX A, PAUPORTE T, CHIVOT J, et al. Temperature effects on ZnO electrodeposition[J]. Electrochimica acta, 2005, 50: 2239.
- [14] BRILLSON L J, LU Y C. ZnO schottky barriers and ohmic contacts[J]. Journal of applied physics, 2011, 109: 33.
- [15] KIM H, YONG K. Highly efficient photoelectrochemical hydrogen generation using a quantum dot coupled hierarchical ZnO nanowires array[J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 5(24): 13258-13264.
- [16] GAL D, HODES G, LINCOT D, et al. Electrochemical deposition of zinc oxide films from non-aqueous solution: A new buffer/window process for thin film solar cells[J]. Thin solid films, 2000, 361-362: 79-83.
- [17] XU C, CAO L X, SU G, et al. Preparation of ZnO/Cu₂O compound photocatalyst and application in treating organic dyes[J]. Journal of hazardous materials, 2010, 176: 807-813.