

The Stripe ZnO Films with Micro/Nano Needles Preparation by Electrodeposition-Thermal Oxidation and Their Photocatalytic Property*

Nan Zhang, Chen Shao, Rongwei Ma, Hanmei Qi, Xiang Li, Zhenjiang Niu[#]

Institute of Physical Chemistry, Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Zhejiang Key Laboratory for Chemistry on Solid Surfaces, Zhejiang Normal University, Jinhua

Email: nancy20110115@163.com, schuaxue2007@163.com, 925924937@qq.com, 526790868@qq.com, 153543720@qq.com, [#]nzjiang@zjnu.cn

Received: Feb. 27th, 2013; revised: Mar. 1st, 2013; accepted: May 4th, 2013

Copyright © 2013 Nan Zhang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: In presence of polyvinyl pyrrolidone (PVP), the stripe morphology of Zn films were galvanostatically deposited on 304 stainless steel sheets at $0.03 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ in zinc sulfate-ammonium chloride solution. The stripe ZnO films with a lot of micro/nano needles were obtained by thermal oxidation of the stripe Zn films at 350°C for 1 h and 450°C for 2 h in air. The structures and morphologies of Zn and ZnO films were studied by X-ray diffraction (XRD) and Scanning electron microscope (SEM). The mechanism of formation stripe morphology Zn films was discussed preliminarily. The results of photocatalytic tests reveal that the stripe ZnO films with micro/nano needles show higher activities for degradation of rhodamine B (RhB).

Keywords: ZnO Thin Film; Stripe Morphology; Micro/Nano Needle; Electrodeposition-Thermal Oxidation; Photocatalysis

电沉积 - 热氧化制备微/纳米针形貌的条纹 ZnO 薄膜及其光催化性能*

张 南, 邵 辰, 马荣伟, 漆寒梅, 李 翔, 牛振江[#]

浙江师范大学物理化学研究所, 先进催化材料教育部重点实验室, 固体表面反应化学浙江省重点实验室, 金华

Email: nancy20110115@163.com, schuaxue2007@163.com, 925924937@qq.com, 526790868@qq.com, 153543720@qq.com, [#]nzjiang@zjnu.cn

收稿日期: 2013 年 2 月 27 日; 修回日期: 2013 年 3 月 1 日; 录用日期: 2013 年 5 月 4 日

摘 要: 以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为添加剂, 在 304 不锈钢基底上, 从硫酸锌 - 氯化铵体系中用 $0.03 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 恒电流阴极沉积得到条纹状的金属 Zn 膜, 经 350°C 1 h, 450°C 2 h 两步热氧化得到具有大量微/纳米针的条纹 ZnO 薄膜。通过 XRD、SEM 分析了金属 Zn 薄膜氧化前后的结构和表面形貌, 初步讨论了条纹状金属 Zn 膜形成机理。具有微/纳米针形貌的条纹 ZnO 薄膜显示出较高的光催化降解罗丹明 B 的性能。

关键词: ZnO 薄膜; 条纹形貌; 微/纳米针; 电沉积 - 热氧化; 光催化

1. 引言

ZnO 是宽禁带直接带隙(室温下 3.37 eV)半导体材

料, 是近年来光催化领域的研究热点之一。ZnO 薄膜光催化剂有便于分离、回收和循环利用等优点, 但相对 ZnO 粉体, 比表面积较小导致光催化效率低。通过改进薄膜的形貌、提高薄膜的比表面积是改善薄膜光

*基金项目: 国家自然科学基金(21173196)。

[#]通讯作者。

催化活性的有效途径之一。如 Wan 等^[1]利用热蒸镀法在 Si 片上制备的纳米四针状 ZnO 薄膜, 具有高的比表面积和低的电子 - 空穴复合率, 紫外光降解罗丹明 B(RhB)的性能优于 ZnO 粉末。

制备 ZnO 薄膜的方法很多, 其中热氧化电沉积的金属 Zn 膜, 也能简便地制备出不同形貌的 ZnO 薄膜^[2-4]。该方法可以通过调节电沉积参数如电流密度^[5]、沉积温度^[6]和改变添加剂的种类及其浓度^[7]等制备不同结构和形貌的 Zn 膜, 其中有机添加剂的加入能显著改变沉积 Zn 膜的形貌^[8], 进而可制备出不同形貌的 ZnO 薄膜。

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种水溶性高分子, 具有胶体保护、分散性、粘结性和成膜性, 被广泛用作制备金属纳米颗粒的分散剂和稳定剂。PVP 对金属电沉积的影响的研究也有报道。Willey 等^[9]研究了 PVP 在电沉积 Cu 过程中的吸附机理, 表明 PVP 能很强的抑制 Cu 的沉积过程。张杰等^[10]的研究表明, 在锌氨络合电沉积体系中添加 PVP 后, 由于 PVP 有较强的吸附性且对 Zn 沉积有很强的诱导作用, 还能影响 Zn 的晶面择优取向。

本文采用阴极电沉积 - 热氧化方法, 在硫酸锌 - 氯化铵体系中加入 PVP, 电沉积得到条纹状的 Zn 薄膜, 初步探讨了金属 Zn 电沉积过程产生条纹的机理。Zn 膜经过空气中两步热氧化, 制备出具有微/纳米针的条纹形貌的 ZnO 薄膜。以罗丹明 B(RhB)为模拟污染物, 测试了 ZnO 薄膜光降解有机物的性能。

2. 实验部分

2.1. Zn 及 ZnO 薄膜的制备和结构形貌分析

采用双电极体系电沉积 Zn。以 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{ZnSO}_4 + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NH_4Cl 为基本镀液, 质量浓度 0.005% 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 阿拉丁试剂)为有机添加剂。沉积时电镀液温度为 30°C 。阳极为 $10 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 的纯锌片(99.9%), 阴极为 $6 \times 1 \text{ cm}^2$ 的 304 型不锈钢, 不锈钢基底经机械打磨、除油、去除表面氧化物等镀前预处理。阴阳极间距为 5 cm, 阴极沉积面积为 1.0 cm^2 (其余部分进行绝缘处理)。不锈钢在镀液中经 $0.03 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下阴极极化不同时间后, 用去离子水清洗后热风干燥, 置于马弗炉中, 在空气气氛下先经 350°C 煅烧 1 h, 再升温至 450°C 煅烧 2 h 进行

热氧化, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。电沉积时所用试剂均为分析纯试剂。

采用荷兰 Philips 公司的 PW3040/60 型 X 射线粉末衍射仪分析样品的结构。用日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜观察样品表面形貌。

2.2. ZnO 光催化性能测试

光催化反应在自制的简易光催化反应装置中进行。以 125 W 荧光高压汞灯(飞利浦公司)为光源, 固定照射到样品池的辐照强度为 $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。10 ml 浓度为 3 mg/L 的 RhB 为模拟污染物, 光催化薄膜的表观面积为 1.0 cm^2 。光照前样品浸入 RhB 溶液于黑暗环境中静置 30 min, 使光催化薄膜与 RhB 溶液达到吸附 - 脱附平衡。光照开始的同时通入 $60 \text{ ml}/\text{min}$ 流量的空气, 通入的空气可以起到搅拌作用并增加溶液中的溶解 O_2 浓度。光催化实验后用北京普析通用的 TU-1810 型紫外可见光谱仪测试降解前后 RhB 溶液的紫外 - 可见光谱图。RhB 的降解率 η 通过公式(1)计算:

$$\eta = (A_0 - A_t) / A_0 \quad (1)$$

式中 A_0 、 A_t 分别表示降解前和降解后 RhB 溶液在 554 nm 处的最大吸光度。

3. 结果与讨论

3.1. Zn 和 ZnO 薄膜的结构

图 1 为电沉积金属 Zn 膜加热氧化前(图 1(A))后(图 1(B))的 XRD 分析结果。在图 1 中也给出了不锈钢基底加热前后的 XRD 衍射特征(图 1(A)a 和图 1(B)a)。不锈钢基底加热前后, 均在 $2\theta \approx 43.6^\circ$ 、 44.5° 、 50.7° 、 64.6° 、 74.7° 和 82.1° 出现衍射峰(用*号标识)。表明在本文实验条件下, 加热处理对不锈钢基底结构的影响不大。

从图 1(A)可看出, 不同条件下电沉积所得的金属 Zn 薄膜有相同的 XRD 衍射特征, 在 $2\theta \approx 36.3^\circ$ 、 38.9° 、 43.2° 、 54.3° 、 70.0° 、 70.6° 、 77.0° 、 82.1° 、 83.7° 和 86.5° 均出现分别对应于六方密堆积金属 Zn (002)、(100)、(101)、(102)、(103)、(110)、(004)、(112)、(200)、(201) 晶面的衍射峰(JCPDS 87-0713, 用 \diamond 号标识)。加入 0.005% PVP 所得的金属 Zn, XRD 衍射峰的强度随着

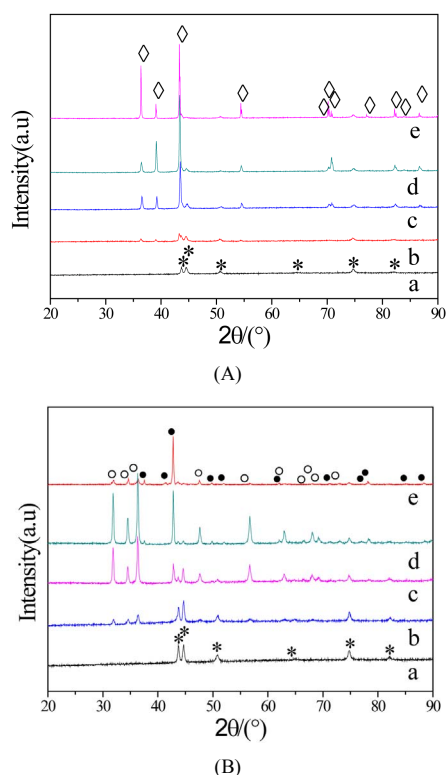


Figure 1. XRD patterns of the as-prepared zinc (A) and zinc oxide (B) microstructured films: (a) stainless steel; (b) 0.005% PVP, 60 s; (c) 0.005% PVP, 300 s; (d) 0.005% PVP, 600 s; (e) no additive, 600 s; (*), (◊), (◊), (◊) respectively denotes the peaks of stainless steel substrate, Zn, ZnO and nameless peaks

图 1. 不同条件下制备的 Zn(图 A)和 ZnO(图 B)的 XRD 图: (a) 不锈钢基底; (b) 0.005% PVP, 60 s; (c) 0.005% PVP, 300 s; (d) 0.005% PVP, 600 s; (e) 无添加剂, 600 s; (*), (◊), (◊), (◊) 分别表示煅烧前后不锈钢基底、Zn、ZnO、未能归属的衍射峰

沉积时间的延长均有增强。而且在相同电沉积时间 600 s 的情况下, 无 PVP 时得到的 Zn 膜无明显的晶面择优(图 1(A)e), 有 PVP 时则出现较为明显的(101)晶面择优(图 1(A)d)。原因可能是强吸附性的 PVP 在金属 Zn 原子排布最疏松的晶面上的吸附也往往较强^[10], 抑制了垂直于基底表面方向上的(002)晶面的生长, 导致电结晶的 Zn 保留了较多的(101)晶面。Yuvaraj 等^[11]认为具有晶面择优的金属 Zn 颗粒, 在热氧化时将有利于纳米针的形成。

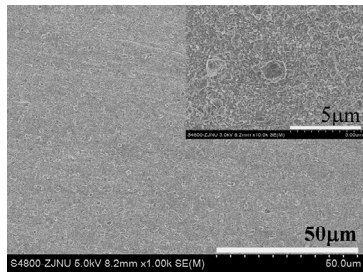
电沉积的金属 Zn 薄膜经加热氧化后, 所有的样品均在 $2\theta \approx 31.8^\circ$ 、 34.5° 、 36.3° 、 47.6° 、 56.7° 、 63.0° 、 66.5° 、 68.2° 和 69.2° 出现了分别对应六方纤锌矿 ZnO (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)晶面的衍射峰(JCPDS 79-0205, 用◊号标识)。而且无论电沉积时有无 PVP, 所得的 ZnO 薄膜各晶面的 XRD 衍射峰相对强度都相似, 无明显的晶面择优。另

外, 在热氧化后的样品中除 60 s 沉积外, 均出现一些既不能归属于不锈钢基底, 也不能归属于金属 Zn 或 ZnO 的衍射峰(用◊标记)。在本文的实验条件下, 沉积的 Zn 膜越厚, 该衍射峰强度越强。根据前期的研究结果, 我们推测是在高温氧化过程中, 空气/Zn 界面的 Zn 与 O_2 接触被迅速氧化形成一层致密的 ZnO 膜, 阻止颗粒内部的金属 Zn 进一步氧化^[12]。而在内层 Zn/不锈钢界面区, 由于 Zn 的易扩散性^[13], 部分 Zn 在高温驱动下渗入不锈钢基底, 与基底的 Fe、Cr、Ni 等元素生成合金或具有尖晶石结构特征的混合金属氧化物^[3]。但确切的原因仍需进一步探讨。

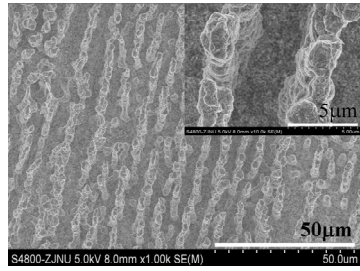
3.2. 电沉积 Zn 膜的形貌

图 2 所示为不同条件下电沉积 Zn 的形貌。在加入 0.005% PVP 的硫酸锌 - 氯化铵体系中, 60 s 沉积的 Zn 膜由于沉积时间较短, 沉积层的晶粒很小且较为致密, 在高放大倍数下可见致密的 Zn 膜上分布着零散的颗粒, 颗粒大小约为 $1.5 \mu\text{m}$, 未形成条纹形貌(图 2(a))。沉积 300 s 的 Zn 形貌则在致密的金属 Zn 膜的基础上出现了大小不一、无规则颗粒堆积的呈线性阵列条纹的形貌, 条纹厚度约为 $3 \mu\text{m}$ (图 2(b))。沉积 600 s 的金属 Zn 薄膜颗粒尺寸进一步增大, 条纹形貌更明显, 线性条纹厚度增加到 $5 \mu\text{m}$ 左右(图 2(c))。在无 PVP 时沉积的 Zn 膜无条纹形貌, 由大小约 $4\sim 5 \mu\text{m}$ 左右的颗粒组成(图 2(d))。

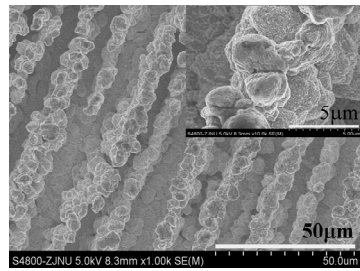
存在 PVP 时电沉积金属 Zn 形成条纹形貌的可能因素有两个: 一方面, PVP 具有较高的表面活性, 吸附在电极表面, 增大了金属离子沉积的过电位^[14], 细化了沉积金属 Zn 颗粒。随着电沉积时间的延长, 电极表面的 PVP 浓度不断增加, 大量吸附的 PVP 可能在 Zn^{2+} 电沉积的过程存在一个去润湿过程, 因而有利于 Zn 膜生长过程中出现条纹形貌。Huang 等^[15]的研究表明, 利用一定浓度下 PVP 的去润湿过程, 能自组装形成 Ag/Au 纳米颗粒的条纹形貌。本文的实验结果也揭示, 在电沉积时间少于 300 s 时, 金属 Zn 的条纹并不明显。表明只有当电极表面的 PVP 浓度达到一定的临界值, 才能有效的形成条纹状形貌。另一方面, 在 $0.03 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 阴极恒电流沉积过程中伴随着一定程度的析氢反应。添加剂的加入抑制了氢在电极表面的吸附, 氢气易于从基底表面脱附^[16], 形成沿着电极表面自下而上的微小氢气流, 也可能诱导条



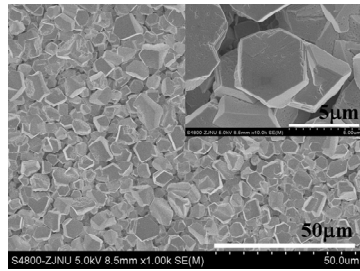
(a)



(b)



(c)



(d)

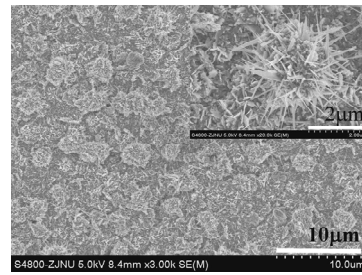
Figure 2. The SEM images of the electrodeposited Zn films under different conditions: (a) 0.005% PVP, 60 s; (b) 0.005% PVP, 300 s; (c) 0.005% PVP, 600 s; (d) without PVP, 600 s

图 2. 不同条件沉积 Zn 形貌的 SEM 图: (a) 0.005% PVP, 60 s; (b) 0.005% PVP, 300 s; (c) 0.005% PVP, 600 s; (d) 无 PVP, 600 s

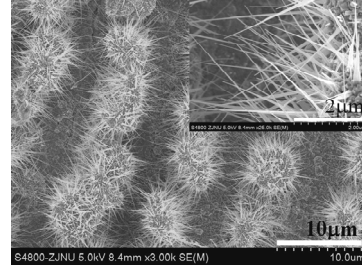
纹形貌的形成。初步探索表明, 在本文实验的溶液组成条件下, 沉积电流密度过低或过高时均不能形成这种条纹形貌的金属 Zn 薄膜。

3.3. ZnO 薄膜的形貌

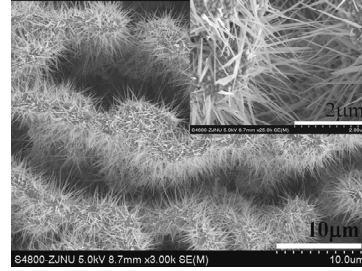
不同条件沉积的金属 Zn 膜, 经 350°C 1 h, 450°C 2 h 两步热氧化后的 ZnO 薄膜的形貌见图 3。结合



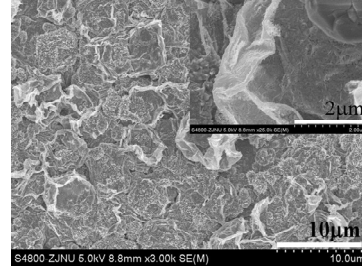
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3. FE-SEM patterns of zinc oxide films: (a) 0.005% PVP, 60 s; (b) 0.005% PVP, 300 s; (c) 0.005% PVP, 600 s; (d) no additive, 600 s

图 3. 不同条件制备 ZnO 的 SEM 图: (a) 0.005% PVP, 60 s; (b) 0.005% PVP, 300 s; (c) 0.005% PVP, 600 s; (d) 无添加剂, 600 s

XRD 分析结果, 由图 3 可见, 金属 Zn 薄膜经热氧化后, 有 PVP 时阴极沉积的 Zn 表面均生长出大量的 ZnO 微/纳米针(图 3(a), (b), (c)), 而无 PVP 时沉积的 Zn 仅有极少量纳米针形成(图 3(d))。金属 Zn 热氧化时形成 ZnO 微/纳米针的影响因素很多。一般认为, 不同的金属 Zn 的晶面热氧化生长纳米针的速率不同^[11], 其中金属 Zn 的晶面取向和 Zn-ZnO 界面间的接触电

场, 是低温热氧化制备微/纳米针 ZnO 的两个关键因素^[4]。但在本文的实验条件下, PVP 的加入虽然提高了金属 Zn (101)晶面的比例, 并没有高度择优, 微/纳米针均匀地生长在整个 ZnO 颗粒的表面, 未显示出明显的晶面选择性。这可能是 Zn 氧化过程中, 条纹形貌有利于 Zn 与 O₂ 的接触, 易在整个颗粒表面形成 Zn/ZnO 核壳结构。由于 Zn²⁺与 O²⁻在 Zn-ZnO 界面形成接触电场^[13]和热能的驱动, Zn²⁺或 Zn 容易较快扩散到 ZnO/空气界面与界面的 O²⁻或 O₂ 结合, 生成 ZnO 微/纳米针。微/纳米针形貌有利于提高 ZnO 光催化剂的比表面积, 可望增强 ZnO 的光催化性能。

3.4. 光催化性能测试

图 4(A)给出了以不同样品为光催化剂, 初始浓度为 3 mg/L 的荧光染料罗丹明 B 经辐照强度为 20 mW/cm² 的 125 W 高压汞灯光照 3 h 后的 UV-Vis 谱图。根据图 4(A)最大吸光度的变化, 计算得 RhB 的降解率在无光催化剂存在时为 26.6% (图 4(A)b); 以不锈钢基底和无 PVP 电沉积 - 热氧化的 ZnO 为光催化剂时, 降解率分别为 45.0%和 55.0%; 加入 PVP 电沉积 60 s、300 s 和 600 s 制备的 ZnO 薄膜为光催化剂时, 降解率依次为 48.6%、81.8%和 90.6%。可见具有条纹形貌的微/纳米针 ZnO 薄膜具有较高的光催化降解 RhB 的活性。同时, 原始罗丹明 B 溶液最大吸收在 554 nm 处, 而具有条纹形貌的微/纳米针 ZnO 薄膜作为光催化剂时, 经 3 h 光照后出现最大吸光度的波长出现较明显的蓝移。罗丹明 B 在光催化过程中产生 N-脱乙基类的中间产物^[1,17]是蓝移的主要原因。表明具有条纹形貌的微/纳米针 ZnO 薄膜光催化光降解 RhB 的途径与我们前面的结果^[2]有所不同, 详细的机理还需进一步探讨。图 4(B)给出了以加入 PVP 电沉积 600 s 所得 ZnO 薄膜作为光催化剂, 罗丹明 B 的吸光度变化随光照时间的变化。随着光照时间的延长, 罗丹明 B 的最大吸光度的逐步降低, 而最大吸收波长也逐渐蓝移。根据光降解反应的 $\ln(A_0/A_t) \sim t$ 关系, 可得到 ZnO 降解 RhB 的 $\ln(A_0/A_t)$ 与时间呈线性关系 (见图 4(B)插图)。结果显示, 具有条纹形貌的微/纳米针 ZnO 薄膜光催化降解 RhB 的反应符合表观一级反应的速率方程 $\ln C_0/C_t = K_{app} \cdot t$ (K_{app} 为表观速率常数, C_0 为有机污染物黑暗中静止达到吸附平衡后的浓度, C_t 是光降解有机污染物一段时间后的浓度)。根据直线斜率得到表观速率常数

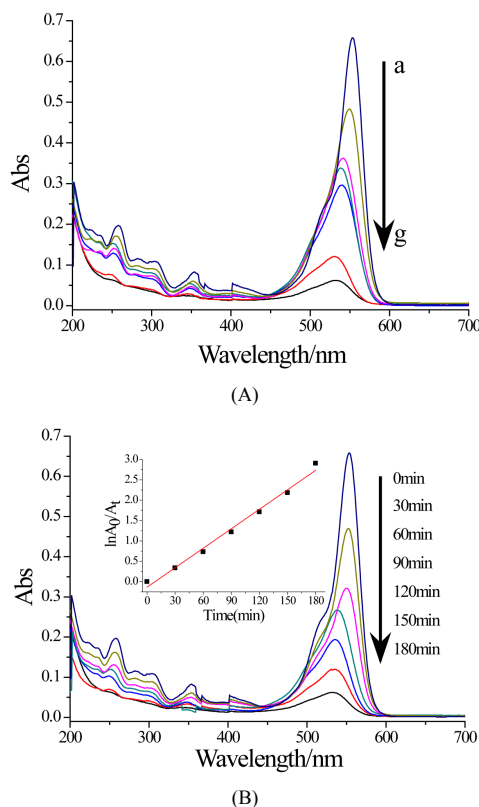


Figure 4. (A) UV-vis absorption curves of RhB solution for different samples: (a) 3 mg/L RhB solution; (b) photocatalyst-free; (c) the calcined stainless steel; (d) 0.005% PVP, 60 s; (e) no additive, 600 s; (f) 0.005% PVP, 300 s; (g) 0.005% PVP, 600 s; (B) UV-vis absorption curves of RhB solution and $\ln(A_0/A_t)$ as a function of irradiation time for sample g

约为 0.016 min^{-1} 。比文献^[2]制备的微/纳米三维多孔形貌的 ZnO 薄膜降解 RhB 的表观速率常数 (0.012 min^{-1}) 有所增加。

4. 结论

1) 利用简单的阴极恒电流沉积法, 在锌 - 铵体系中加入 0.005% PVP 得到具有条纹状金属 Zn 膜。PVP 的加入有效地改变了沉积 Zn 膜的形貌。利用两步热氧化法, 有效地保留了原有 Zn 膜的条纹形貌, 且制备了生长大量微/纳米针状的 ZnO 薄膜材料。

2) 具有微/纳米针形貌的条纹 ZnO 提高了 ZnO 薄膜的光催化活性, 经高压汞灯光照 3 h, 降解率达到 90% 以上。比同条件下未加添加剂制备的 ZnO 薄膜的降解率提高了 35% 以上。

5. 致谢

感谢国家自然科学基金(21173196)对本文研究工作的资助。

参考文献 (References)

- [1] Q. Wan, T. H. Wang and J. C. Zhao. Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanotetrapods. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(8): 083105.
- [2] 李鹏, 邵玉田, 楼莹, 周颖华, 牛振江. 微/纳米多孔氧化锌薄膜的电化学制备及其光催化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(9): 1649-1657.
- [3] 漆寒梅, 张南, 周彬, 牛振江. 不锈钢表面 ZnO-尖晶石复合氧化膜的制备及其可见光光催化性能[J]. *世界科技研究与发展*, 2012, 34(4): 542-546.
- [4] W. Yu, C. Pan. Low temperature thermal oxidation synthesis of ZnO nanoneedles and the growth mechanism. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 115(1): 74-79.
- [5] 张保平, 唐谟堂, 杨声海. 锌氨配合体系电镀锌研究[J]. *湿法冶金*, 2001, 20(4): 175-178.
- [6] J. Yu, L. Wang, L. Su, X. Ai and H. Yang. Temperature effects on the electrodeposition of zinc. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(1): C19-C23.
- [7] A. Gomes, M. I. da Silva Pereira. Pulsed electrodeposition of Zn in the presence of surfactants. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(7): 1342-1350.
- [8] N. Hiroaki, F. Hisaaki. Morphology control of zinc deposits of electrogalvanized steel sheets. *Tetsu to Hagane*, 2002, 88(5): 236-242.
- [9] M. J. Willey, J. Reid and A. C. West. Adsorption kinetics of polyvinylpyrrolidone during copper electrodeposition. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007, 10(4): D38-D41.
- [10] 张杰, 戴亚堂, 张欢, 周龙平, 李常雄, 贾玉蓉. 添加剂对电沉积锌粉结构和形貌的影响[J]. *武汉理工大学学报*, 2012, 34(2): 17-21.
- [11] D. Yuvaraj, K. N. Rao. Selective growth of ZnO nanoneedles by thermal oxidation of Zn microstructures. *Materials Science and Engineering: B*, 2009, 164(3): 195-199.
- [12] N. F. Mott. The theory of the formation of protective oxide films on metals. III. *Transactions of the Faraday Society*, 1947, 43: 429-434.
- [13] N. Cabrera, N. F. Mott. Theory of the oxidation of metals. *Reports on Progress in Physics*, 1949, 12(1): 163-184.
- [14] G. Trejo, H. Ruiz, R. O. Borges and Y. Meas. Influence of polyethoxylated additives on zinc electrodeposition from acidic solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001, 31(6): 685-692.
- [15] J. Huang, F. Kim, A. R. Tao, S. Connor and P. Yang. Spontaneous formation of nanoparticle stripe patterns through dewetting. *Nat Mater*, 2005, 4(12): 896-900.
- [16] L. Mirkova, G. Maurin, I. Krastev and C. Tsvetkova. Hydrogen evolution and permeation into steel during zinc electroplating; effect of organic additives. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001, 31(6): 647-654.
- [17] T. Watanabe, T. Takizawa and K. Honda. Photocatalysis through excitation of adsorbates. 1. Highly efficient N-deethylation of rhodamine B adsorbed to cadmium sulfide. *The Journal of Physical Chemistry*, 1977, 81(19): 1845-1851.