

# 微波水热法快速合成氧化锌纳米棒及其光催化性能

李 蕊<sup>1)</sup>, 夏 伦<sup>2)</sup>, 许 磊<sup>1,3)✉</sup>, 刘建华<sup>3)</sup>, 刚瑞奇<sup>1,3)</sup>, 罗 铜<sup>1,3)</sup>

1) 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 昆明 650093 2) 昆明理工大学分析测试中心, 昆明 650093 3) 云南省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093

✉通信作者, E-mail: [xulei\\_kmust@aliyun.com](mailto:xulei_kmust@aliyun.com)

**摘要** 以硫酸锌、醋酸锌和氢氧化锌为原料, 制备出氢氧化锌前驱体和氧化锌晶种, 在微波水热条件下快速合成了氧化锌纳米棒。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和紫外-可见分光光度计(UV-vis)对氧化锌纳米棒的形貌、结构和光学性质等进行了表征, 并通过降解罗丹明 B(RhB)测试了样品的光催化性能, 探讨了微波辐射作用对产物的催化活性的影响。实验结果表明, 氢氧化锌作为前驱体在微波作用下 30 min, 生成为基于氧化锌纳米棒自组装的三维笼状结构, 与常规方法制备的氧化锌纳米棒相比, 微波辐射作用下生成的样品结晶度更高。紫外-可见分光光度计结果表明微波辐射会导致合成的氧化锌纳米棒吸收边红移, 缩小带隙能量, 从而提升氧化锌纳米棒的催化活性。光催化测试表明微波辅助合成的氧化锌纳米棒具有更好的可见光吸收特性, 在紫外和可见光照射下, 对罗丹明 B 都具有较好的降解效率, 在紫外光照射下 80 min 内罗丹明 B 的降解率可达到 98.5%。这种微波辅助的合成方法能够在短时间内合成大量的氧化锌纳米材料, 具有高效批量制备、清洁环保等优点。

**关键词** 氧化锌纳米棒; 微波; 水热; 光催化; 罗丹明 B

**分类号** O643.36; TN304.2

## Study of rapidly synthesis of ZnO nanorods by microwave hydrothermal method and photocatalytic performance

LI Rui<sup>1)</sup>, XIA Yi<sup>2)</sup>, XU Lei<sup>1,3)✉</sup>, LIU Jian-hua<sup>3)</sup>, GANG Rui-qi<sup>1,3)</sup>, LUO Tong<sup>1,3)</sup>

1) Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

2) Analysis and Testing Center, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

3) State Key Laboratory for Clean and Utilization of Complex Nonferrous Metal Resources in Yunnan Province, Kunming 650093, China

✉ Corresponding author, E-mail: [xulei\\_kmust@aliyun.com](mailto:xulei_kmust@aliyun.com)

**ABSTRACT** Nano-zinc oxide materials have been widely studied and applied due to their excellent photocatalytic properties. In this study, ZnO nanorods were rapidly synthesized via a microwave-assisted hydrothermal method, using Zn(OH)<sub>2</sub> precursor and ZnO seeds that were prepared by zinc sulfate, zinc acetate, and zinc hydroxide as raw materials. The morphology, nanostructure, and optical properties of ZnO nanorods were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and UV-vis spectroscopy. To investigate the effect of microwave irradiation on the photocatalytic activity of the ZnO nanorods, the photocatalytic properties of the samples were tested by degrading rhodamine B (RhB) under ultraviolet and visible light for about 80 min. The experimental results indicate that Zn(OH)<sub>2</sub> precursor and ZnO seeds can be successfully converted into a three-dimensional cage structure based on the self-assembly of ZnO nanorods in 30 min with microwave irradiation reaction. Compared

收稿日期: 2019-05-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51864030); 云南省科技人才计划资助项目(2019HB003); 云南省万人计划青年拔尖人才; 云南省重大科技专项项目(2018ZE027); 昆明理工大学自然科学基金项目(KKSY201732033)

with the conventional method of synthesizing ZnO nanorods, the samples under microwave irradiation featured a better crystallinity performance. The UV-vis results show that microwave radiation can cause a red shift of the absorption edge of synthesized ZnO nanorods and reduce the band gap energy, thereby enhancing the photocatalytic activity and efficiency of the ZnO nanorods. The photocatalytic test results indicate that ZnO nanorods synthesized by the microwave-assisted hydrothermal method have a better efficiency of light absorption; the samples have a better degradation rate of rhodamine B under the ultraviolet and visible light irradiation. The degradation efficiency of rhodamine B by ZnO nanorods could reach 98.5% within 80 min under ultraviolet light irradiation. The microwave-assisted synthesis method can allow to synthesize a large amount of ZnO nanorods materials in a short time, and it has the advantages of high-efficiency batch preparation and environmental friendliness.

**KEY WORDS** ZnO nanorods; microwave; hydrothermal; photocatalysis; rhodamine B

自从 Fujishima 和 Honda 在 1972 年报道利用  $\text{TiO}_2$  光解水的现象以来, 半导体光催化降解有机污染物逐渐引起广泛关注<sup>[1]</sup>。半导体纳米材料及其掺杂物被广泛应用于有机染料的降解, 如 ZnO、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  等<sup>[2-5]</sup>。ZnO 是一种宽禁带直接带隙多功能半导体材料, 室温下带隙为 3.37 eV, 具有 60 meV 的激子结合能<sup>[6]</sup>。由于其具有低廉、高电迁移率、化学和热稳定性、环境友好等优点<sup>[7]</sup>, 氧化锌被应用于光催化剂、光电探测器和紫外激光器等方面<sup>[8-9]</sup>。除此之外, 与  $\text{TiO}_2$  相比, ZnO 的电子迁移率更高, 能够吸收更大范围的紫外光, 在某些方面光催化性能更好<sup>[10]</sup>。

ZnO 的合成方法主要有热分解法、溶胶-凝胶法、气相沉积法、水热法、电化学沉积法等<sup>[11-15]</sup>。其中水热法具有产量高、操作简单、可控性好等优势, 是目前常用的制备方法<sup>[16]</sup>。然而, 常规水热法具有反应时间长、效率低、无法实现大规模生产、工艺复杂等缺点。微波作为一种绿色高效的合成方法, 与传统方法相比, 微波可以穿透反应介质, 直接作用于反应的分子或原子, 激发极性分子高频振动, 并通过能量损耗方式产生反应需要的热量, 实现物料的整体快速加热, 从而缩短反应时间, 提高反应效率, 使材料的粒径更加均匀<sup>[17]</sup>。同时, 微波辐射可以有效的控制实验参数, 从而改善产品的性能, 在纳米材料制备方面具有广泛应用<sup>[18]</sup>。

本文以硫酸锌、乙酸锌、氢氧化钠为原料, 采用微波水热法合成了氧化锌光催化剂。分别在可见光、紫外光照射条件下, 光催化降解罗丹明 B 溶液来测试氧化锌的光催化活性。对比用微波水热法与常规水热法制备的氧化锌光催化性能, 探究了微波辐射对合成产物的影响, 并对氧化锌光催化剂进行 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和紫外-可见分光光度计(UV-vis)等测试和表征分析。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验仪器及药品

实验仪器: 扫描电子显微镜(Phenom ProX), 透射电子显微镜(Tecnai G TF30 S-Twin), X 射线衍射仪(X'Pert PRO), 蠕动泵(YZ1515x), 紫外分光光度计(UV-2600), 光催化反应器(PCX50C)。实验药品: 硫酸锌( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 质量分数 $\geq 99.5\%$ )购自国药集团化学试剂有限公司; 罗丹明 B 购自天津市化学试剂研究所; 乙酸锌( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 质量分数 $\geq 99.0\%$ )、氢氧化钠(质量分数 $\geq 96.0\%$ )和无水乙醇(质量分数 $\geq 99.7\%$ )均购自天津市致远化学试剂有限公司; 去离子水为实验室自制, 以上试剂均为分析纯。

### 1.2 制备方法

通过蠕动泵在搅拌下向 50 mL 的 4.0 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液中逐滴添加 2.0 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{ZnSO}_4$  溶液来制备  $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$  胶体, 然后将沉淀物过滤, 洗涤后, 在室温下干燥 12 h 后得到白色样品粉末。将 0.004 mol  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  和 0.1 mol NaOH 在 200 mL 乙醇溶液中混合 2 h 制备氧化锌纳米晶种, 然后将沉淀物离心分离、洗涤和干燥。将一定量  $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$  与氧化锌纳米晶种加入 NaOH 溶液中, 所得溶液转移至四氟乙烯反应釜, 放置于微波设备中加热至 105 °C, 保温 30 min 后将沉淀抽滤、洗涤、干燥, 即得到氧化锌纳米棒(图 1)。为了对比, 在相同条件下采用常规水热法合成氧化锌纳米棒。

### 1.3 光催化性能测试

氧化锌纳米棒的光催化性能通过降解罗丹明 B 进行表征。光催化反应器的紫外光源是放置紫外滤光片的 LED 灯( $\lambda=365\text{ nm}$ )。称取 25 mg 纳米氧化锌样品加入 50 mL 罗丹明 B( $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )的水溶液中, 在暗反应条件下充分搅拌 30 min 后, 置于光源下进行光催化降解, 每隔 10 min 取一定量试样, 离心后取上清液用紫外分光光度计测定罗丹

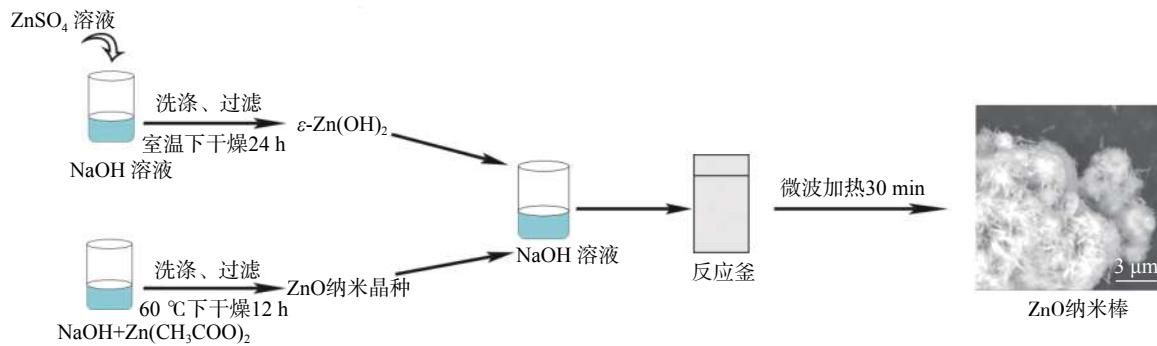


图 1 氧化锌纳米棒制备流程示意图

Fig.1 Schematic of preparation of ZnO nanorods

明 B 浓度。此外,在工艺参数相同条件下,还通过光催化反应器的可见光光源(光源  $\lambda > 420 \text{ nm}$ ),研究了可见光下样品的光催化性能。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品物相分析

图 2 为常规水热法和微波水热法在 105 °C 时制备的氧化锌的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出,两种方法合成的氧化锌的衍射峰的位置与标准卡片(JCPDS No. 99-0111)一致,  $2\theta$  为 31.8°、34.4°、36.3°、47.5°、56.6°、62.9°、66.4°、67.9°、69.1°、72.6° 和 77.0° 分别对应(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)、(004) 和 (202) 晶面, 表明两种样品的结构均为六方纤锌矿结构<sup>[19]</sup>, 微波并没有改变氧化锌的晶型结构。图中各衍射峰尖锐、峰型窄, 无其他杂质峰, 说明样品的结晶度较好。景晓燕等<sup>[20]</sup>以硝酸锌和氨水为原料, 采用微波水热法制备了氧化锌粉末, 发现微波水热法合成的氧化锌粒径较小, 常规水热法制备的氧化锌粒径较大。本文通过对两种方法合成的样品的 X 射线衍射图谱, 发现微波合成的氧化锌的衍射峰更宽, 晶粒尺寸更小。同时由德拜-谢乐公式  $D=k\lambda/(\beta\cos\theta)$  计算得到微波水热合成样品和常规水热合成样品的晶粒尺寸分别为 26.9 nm 和 27.3 nm, 表明微波照射有利于氧化锌纳米棒的晶粒细化。相关文献报道<sup>[21-22]</sup>, 微波可以使晶粒细化, 这与微波作用下水分子的极化以及高频振动有关, 微波能够激活大多数分子, 加快反应速率, 提高形核率, 从而得到尺寸更细的颗粒, 这与本研究的结果一致。

### 2.2 微观形貌分析

图 3(a) 和 3(b) 分别是由微波水热和常规水热制备的氧化锌扫描电镜图。从图中可以清晰的看出氧化锌棒为三维笼状结构。进一步放大分析发

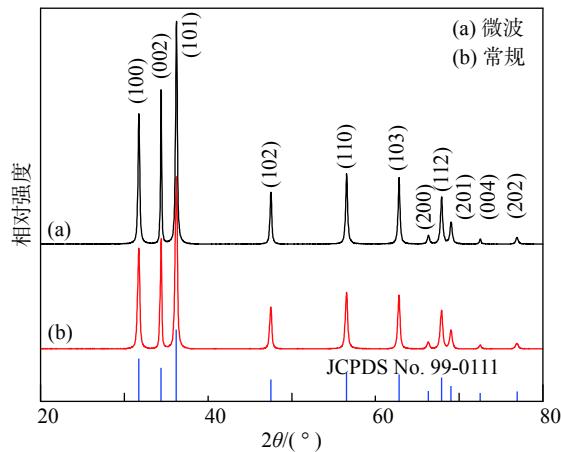


图 2 氧化锌纳米棒的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the ZnO nanorods

现, 常规水热法合成的氧化锌更易团聚, 棒状结构并不明显, 结晶度较差, 同时还有很多晶种没有完成向纳米棒的转化, 如图 3(d)。图 3(c)、3(e) 和 3(f) 分别是微波水热法合成的氧化锌的透射电镜图和高分辨率透射电镜图, 进一步确认了氧化锌纳米棒通过自组装形成的三维笼状结构, 氧化锌棒的直径约为 15~20 nm, 长度约为 500 nm, 且从高分辨透射电镜图 3(f) 中可以看出晶面间距为 0.28 nm, 对应氧化锌的(100)晶面。

### 2.3 光谱分析

图 4(a) 为样品的紫外-可见吸收光谱曲线。与常规方法合成的氧化锌纳米棒相比, 微波合成的氧化锌纳米棒的紫外吸收峰向长波方向小幅度移动, 发生了红移。紫外-可见吸收光谱数据按照下式计算<sup>[23]</sup>:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中,  $\alpha$  是吸收系数,  $h$  是普朗克常数,  $E_g$  是带隙能量,  $\nu$  是光频率,  $A$  为常数。作出  $(\alpha h\nu)^2/(h\nu)$  图, 可得到微波合成和常规合成的纳米氧化锌禁带宽度分别为 3.11 eV 和 3.15 eV(图 4(b))。氧化锌属于宽禁带半导体, 当光源照射氧化锌, 光能大于带隙

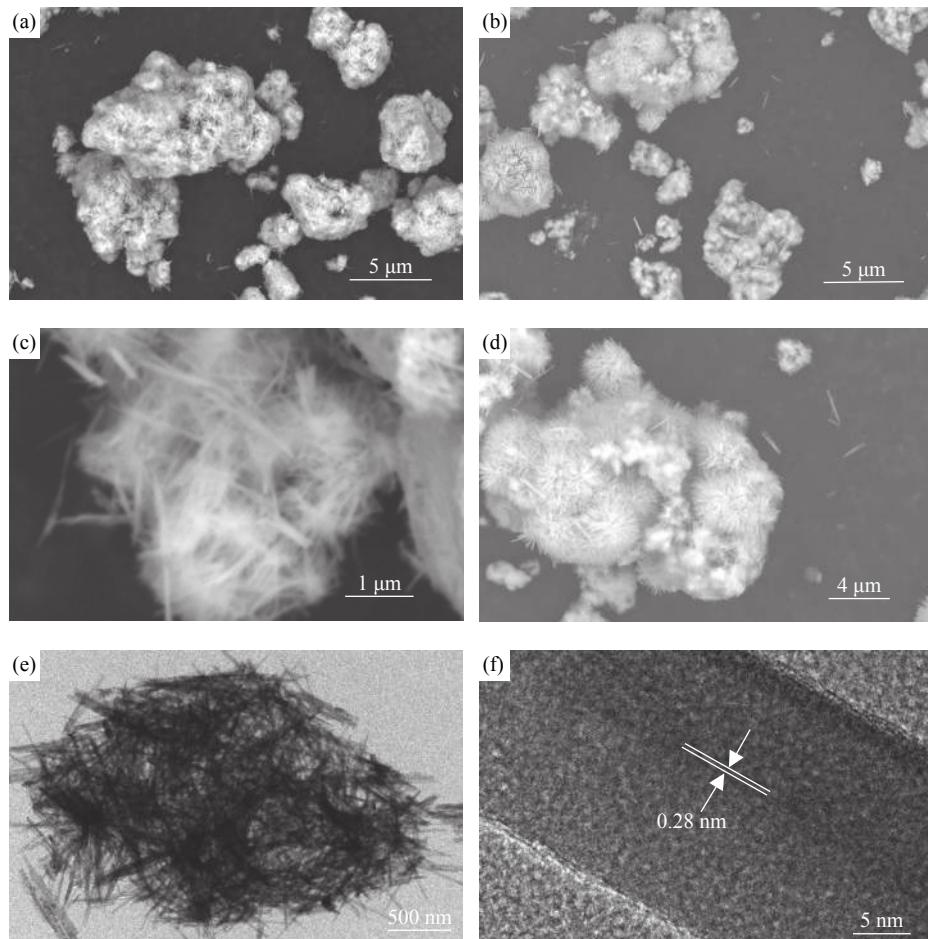


图3 氧化锌纳米棒的微观结构。(a, c, e, f)微波水热法;(b, d)常规水热法

Fig.3 Microstructure of the ZnO nanorods: (a, c, e, f) microwave hydrothermal; (b, d) traditional hydrothermal

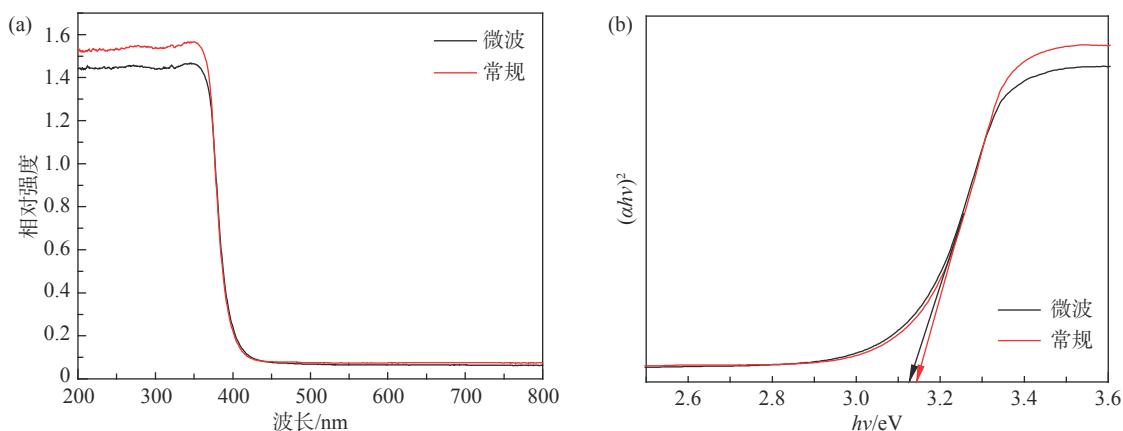


图4 氧化锌纳米棒的紫外-可见吸收光谱图(a)和氧化锌的Tauc图(b)

Fig.4 Ultraviolet-visible absorption spectra of ZnO nanorods (a) and the Tauc's plot of ZnO nanorods (b)

能量时,光生电子从价带(VB)移动到导带(CB),留下空穴,从而降解有机染料。研究表明<sup>[24]</sup>,微波辅助合成可以减小样品的带隙能量。微波合成的氧化锌粒径更小导致晶粒之间的内应力增大,使带隙结构发生改变,增强电子波函数重叠,从而使带隙能量变窄,减少氧化锌光生电子和空穴的复合,提高样品的光催化活性。

#### 2.4 光催化性能分析

分别在紫外光和可见光照射降解罗丹明B来测定氧化锌的光催化性能。采用紫外-可见分光光度计测定照射80 min后罗丹明B的浓度。降解率 $\eta(\%)$ 的计算公式<sup>[25]</sup>如下:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $C_0$  为罗丹明溶液的初始浓度;  $C_t$  为  $t$  时刻的罗丹明溶液的浓度;  $A_0$  为罗丹明溶液的初始吸光度;  $A_t$  为  $t$  时刻的罗丹明溶液的吸光度。图 5(a) 为氧化锌在紫外光下的光催化曲线, 从图中可以看出, 微波水热法合成的氧化锌光催化性能更好, 经计算降解率可达到 98.5%。氧化锌纳米棒的降解反应遵循伪一级动力学, 动力学速率常数的计算如下式<sup>[26]</sup>:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = \ln \frac{A_0}{A_t} = kt \quad (3)$$

图 5(b) 为氧化锌在紫外光下的降解速率常数 ( $k$ ), 微波合成的氧化锌的降解速率常数为  $0.047 \text{ min}^{-1}$ , 常规合成的氧化锌的降解速率常数为  $0.028 \text{ min}^{-1}$ , 可以看出微波降解速率是常规的 2 倍, 这主要是因为微波提高了氧化锌的结晶度, 细化了晶粒尺

寸, 减小了能带间隙, 使氧化锌的光催化效果更好。

为了进一步研究氧化锌的光催化性能, 也对样品在可见光下进行了光催化性能测试, 如图 5(c) 和 5(d) 所示。从图 5(c) 可以看出, 微波合成的样品在可见光下催化 80 min 后降解率为 39.2%, 而市场采购的样品在可见光条件下的降解率较低。图 5(d) 为氧化锌在可见光下的降解动力学拟合曲线, 可以看出在可见光条件下微波合成的氧化锌比市售的氧化锌光催化速率更快, 这说明样品在可见光下有一定的光催化性能, 但仍有较大的提升空间。Sunandan Baruah 等<sup>[27]</sup>发现, 微波辐射能够显著降低制备时间, 且观察到由此合成的氧化锌比用其他方法获得氧化锌更有缺陷, 纳米颗粒在可见光下也有光催化性能, 与本文的实验结果一致。

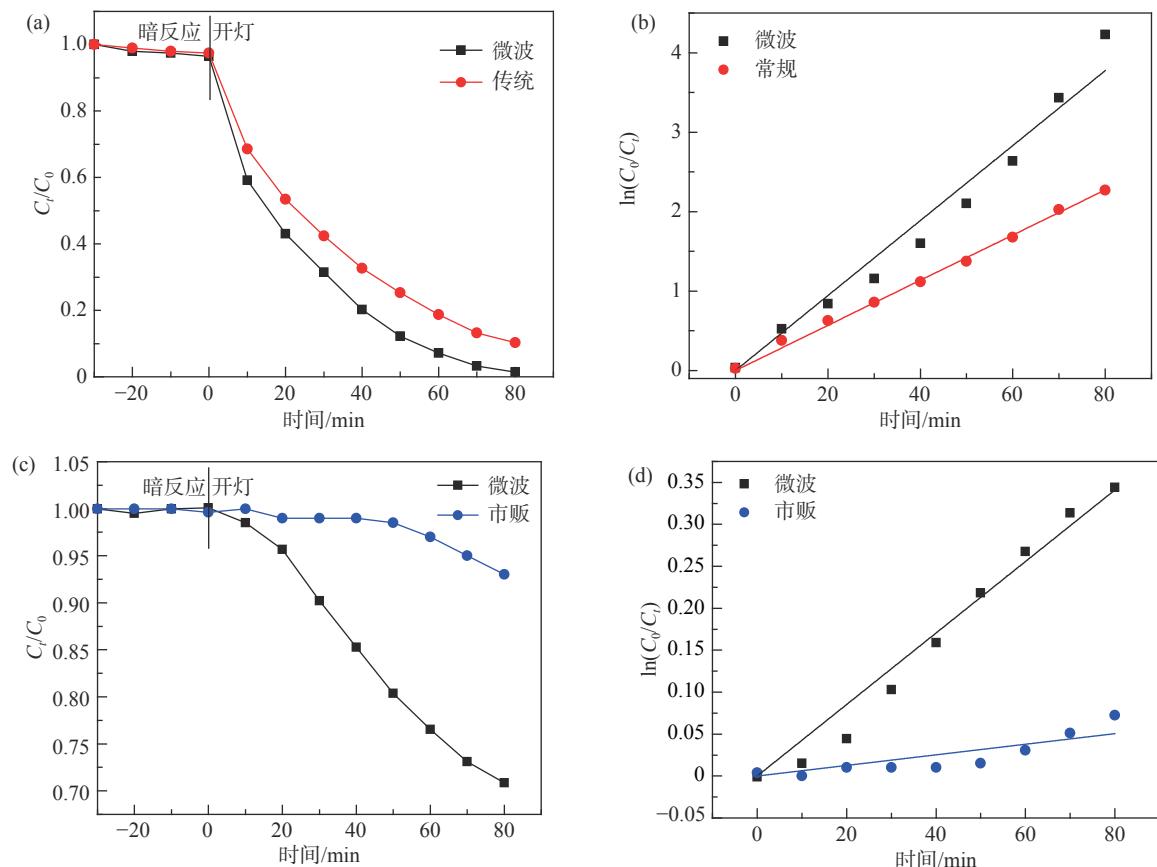


图 5 氧化锌纳米棒的光催化性能。(a)紫外光下的光催化曲线; (b)紫外光下的降解速率; (c)可见光下的光催化曲线; (d)可见光下的降解速率

Fig.5 Photocatalytic property of ZnO nanorods: (a) photocatalytic curves under ultraviolet light; (b) degradation rate under ultraviolet light; (c) photocatalytic curves under visible light; (d) degradation rate under visible light

### 3 结论

(1) 通过微波水热法, 快速合成了一种基于氧化锌纳米棒自组装三维笼状结构, 该方法具有快速高效、节能环保、成本低廉等优势, 适合批量合

成, 有很好的应用前景。

(2) 与传统方法相比, 微波合成的氧化锌样品紫外吸收峰发生红移, 带隙能量减小, 光催化性能显著提高。

(3) 微波合成的氧化锌在紫外光下 80 min 对

罗丹明 B 的降解率可达 98.5%, 且在可见光的照射下也显示出一定的光催化降解性能。

## 参 考 文 献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238(5358): 37
- [2] Zhang J L, Wu Y M, Xing M Y, et al. Development of modified N doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides. *Energy Environ Sci*, 2010, 3(6): 715
- [3] Chen S F, Zhao W, Liu W, et al. Preparation characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalyst p-NiO/n-ZnO. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2009, 50(3): 387
- [4] Zhang M L, An T C, Hu X H, et al. Preparation and photocatalytic properties of a nanometer ZnO-SnO<sub>2</sub> coupled oxide. *Appl Catal A*, 2004, 260(2): 215
- [5] Vinodgopal K, Kmat P V. Enhanced rates of photocatalytic degradation of an azo dye using SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> coupled semiconductor thin films. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(3): 841
- [6] Othman A A, Ali M A, Ibrahim E M M, et al. Influence of Cu doping on structural, morphological, photoluminescence, and electrical properties of ZnO nanostructures synthesized by ice-bath assisted sonochemical method. *J Alloys Compd*, 2016, 683: 399
- [7] Sun Q Q, Wang S M, Wang Z M. Preparation and doping modification of ZnO nanorods by microwave heating. *J Mater Sci Eng*, 2013, 31(5): 732  
(孙强强, 王书民, 王正民. 微波法制备纳米棒状氧化锌及其掺杂改性. *材料科学与工程学报*, 2013, 31(5): 732 )
- [8] Thankachan R M, Joy N, Abraham J, et al. Enhanced photocatalytic performance of ZnO nanostructures produced via a quick microwave assisted route for the degradation of rhodamine in aqueous solution. *Mater Res Bull*, 2017, 85: 131
- [9] Mo M, Yu J C, Zhang L, et al. Self-assembly of ZnO nanorods and nanosheets into hollow microhemispheres and microspheres. *Adv Mater*, 2005, 17(6): 756
- [10] Qi K Z, Cheng B, Yu J G, et al. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *J Alloys Compd*, 2017, 727: 792
- [11] Ba-Abbad M M, Kadhum A A H, Mohamad A B, et al. The effect of process parameters on the size of ZnO nanoparticles synthesized via the sol-gel technique. *J Alloys Compd*, 2013, 550: 63
- [12] Hirate T, Kimpara T, Nakamura S, et al. Control of diameter of ZnO nanorods grown by chemical vapor deposition with laser ablation of ZnO. *Superlattices Microstruct*, 2007, 42(1-6): 409
- [13] Labuayai S, Promarak V, Maensiri S. Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders prepared by a direct thermal decomposition route. *Appl Phys A*, 2009, 94(4): 755
- [14] Zhang B P, Bin N T, Wakatsuki K, et al. Pressure-dependent ZnO nanocrystal growth in a chemical vapor deposition process. *J Phys Chem B*, 2004, 108(30): 10899
- [15] Chen N L, Yang S R, Ren Y P, et al. Preparation of rod like oxide of zinc and its photocatalytic performance. *J Lanzhou Univ Technol*, 2017, 43(2): 76  
(陈娜丽, 杨树荣, 任亚鹏, 等. 棒状氧化锌的制备及其光催化性能. *兰州理工大学学报*, 2017, 43(2): 76 )
- [16] Polsongkram D, Chamminok P, Pukird S, et al. Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method. *Physica B*, 2008, 403(19-20): 3713
- [17] Chen G, Li L, Tao C Y, et al. Effects of microwave heating on microstructures and structure properties of the manganese ore. *J Alloys Compd*, 2016, 657: 515
- [18] Anas S, Rahul S, Babitha K B, et al. Microwave accelerated synthesis of zinc oxide nanoplates and their enhanced photocatalytic activity under UV and solar illuminations. *Appl Surf Sci*, 2015, 355: 98
- [19] Lavand A B, Malghe Y S. Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped zinc oxide nanospheres. *J Asian Ceram Soc*, 2015, 3(3): 305
- [20] Jing X Y, Kuang W W, Liu J Y. One-step preparation of zinc oxide micron-powders by microwave hydrolysis. *J Funct Mater*, 2008, 39(7): 1186  
(景晓燕, 匡巍巍, 刘婧媛. 微波水热法一步合成微米氧化锌粒子. *功能材料*, 2008, 39(7): 1186 )
- [21] Shaporev A S, Ivanov V K, Baranchikov A E, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of ZnO. *Inorg Mater*, 2007, 43(1): 35
- [22] Music S, Saric A, Popovic S. Formation of nanosize ZnO particles by thermal decomposition of zinc acetylacetone monohydrate. *Ceram Int*, 2010, 36(3): 1117
- [23] Mendoza-Mendoza E, Nunez-Briones A G, Garcia-Cerda L A, et al. One-step synthesis of ZnO and Ag/ZnO heterostructures and their photocatalytic activity. *Ceram Int*, 2018, 44(6): 6176
- [24] Huang J F, Xia C K, Cao L Y, et al. Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology. *Mater Sci Eng B*, 2008, 150(3): 187
- [25] Cao G X, Hong K Q, Wang W D, et al. Fast growth of well-aligned ZnO nanowire arrays by a microwave heating method and their photocatalytic properties. *Nanotechnology*, 2016, 27(43): 435402
- [26] Xu A J, Feng S S, Shen S J, et al. Enhanced visible light-responsive photocatalytic properties of Ag/BiPbO<sub>2</sub>Cl nanosheet composites. *Nanoscale Res Lett*, 2018, 13: 292
- [27] Baruah S, Dutta J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Sci Technol Adv Mater*, 2009, 10(1): 013001