

[Article]

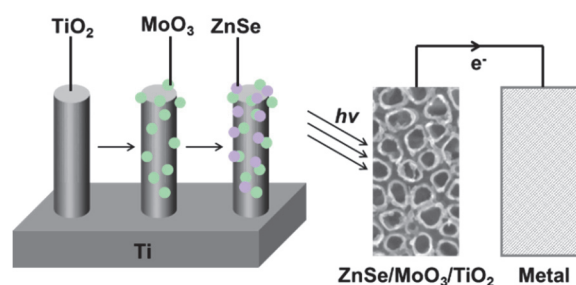
doi: 10.3866/PKU.WHXB201901025

www.whxb.pku.edu.cn

## Fabrication of a ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Composite Film Exhibiting Photocathodic Protection Effect

WANG Haipeng<sup>1</sup>, GUAN Zichao<sup>1</sup>, WANG Xia<sup>1</sup>, JIN Piao<sup>1</sup>, XU Hui<sup>1</sup>, CHEN Lifang<sup>1</sup>, SONG Guangling<sup>2,\*</sup>, DU Ronggui<sup>1,\*</sup><sup>1</sup> Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China.<sup>2</sup> Center for Marine Materials Corrosion and Protection, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China.

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> is a semiconductor material with excellent photoelectrochemical properties that can provide photocathodic protection for metals. However, TiO<sub>2</sub> can only absorb ultraviolet (UV) light at wavelengths of < 380 nm because of its wide band gap. In addition, photo-induced electron-hole pairs in the TiO<sub>2</sub> semiconductor easily recombine, which leads to a low photoelectric conversion efficiency. Another shortcoming is that pure TiO<sub>2</sub> semiconductors cannot sustain photocathodic protection in the dark, which may limit their practical applications to provide photocathodic protection. To address these shortcomings, various modification methods have been established by preparing TiO<sub>2</sub> composite materials to improve their photoelectrochemical properties. In this study, a ZnSe- and MoO<sub>3</sub>-modified TiO<sub>2</sub> nanotube composite film with charge storage ability was prepared to enhance its photocathodic protection effect on stainless steel. A TiO<sub>2</sub> nanotube array film was prepared on a Ti foil via anodic oxidation and then MoO<sub>3</sub> and ZnSe particles were deposited onto the film by cyclic voltammetry and pulse electrodeposition, respectively, to afford a ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube composite film having a cascade band structure. Scanning electron microscopy observations showed that the TiO<sub>2</sub> film consisted of ordered nanotubes with an average inner diameter of approximately 100 nm and wall thickness of approximately 15 nm. This nanotube structure remained intact after MoO<sub>3</sub> and ZnSe particle deposition on the film. Energy dispersive spectroscopy, X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy analyses indicated that the prepared nanotube composite film was composed of ZnSe, MoO<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub>. The UV-Vis absorption and photoluminescence spectra showed that the photoresponse of the composite film was extended to the visible light region and the photo-induced electron-hole pair recombination was reduced. Photoelectrochemical and electrochemical measurements indicated that the photocurrent intensity of the composite film in a 0.5 mol·L<sup>-1</sup> KOH solution was two-fold higher than that of the pure TiO<sub>2</sub> film. Under white light illumination, the ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite film decreased the potential of the coupled 403 stainless steel (403SS) in a 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl solution by 470 mV (relative to the corrosion potential), demonstrating an effective photocathodic protection effect. It should be noted that the composite film exhibited a charge storage capability and could continuously provide cathodic protection for 22.5 h after illumination was stopped. In addition, electrochemical impedance spectroscopy results indicated that the composite film significantly decreased the charge transfer resistance of the coupled 403SS, highlighting the photocathodic protection effect on 403SS.



**Key Words:** Anodic oxidation; Electrochemical deposition; TiO<sub>2</sub> nanotube; Stainless steel; Photoelectrochemical property; Photocathodic protection

Received: January 9, 2019; Revised: February 25, 2019; Accepted: February 26, 2019; Published online: March 14, 2019.

\*Corresponding author. Emails: guangling.song@hotmail.com (S.G.); rgdu@xmu.edu.cn (D.R.). Tel.: +86-592-2189192 (S.G. &amp; D.R.).

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21573182, 51731008, 51671163, 21621091, J1310024).

国家自然科学基金(21573182, 51731008, 51671163, 21621091, J1310024)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

# ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜的制备及其光生阴极保护效应

王海鹏<sup>1</sup>, 官自超<sup>1</sup>, 王霞<sup>1</sup>, 金飘<sup>1</sup>, 许慧<sup>1</sup>, 陈丽芳<sup>1</sup>, 宋光铃<sup>2,\*</sup>, 杜荣归<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005

<sup>2</sup>厦门大学材料学院, 海洋材料腐蚀防护研究中心, 福建 厦门 361005

**摘要:** 针对TiO<sub>2</sub>半导体不能有效吸收可见光, 光电转换效率较低等问题, 可通过对TiO<sub>2</sub>半导体进行修饰和改性, 制备TiO<sub>2</sub>复合材料, 提高其光电化学性能。因此, 本工作以Ti表面制备的TiO<sub>2</sub>纳米管膜为基础, 分别应用循环伏安电沉积法和脉冲电沉积法在膜表面先后沉积MoO<sub>3</sub>和ZnSe颗粒, 获得具有级联能带结构的ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>纳米管复合膜, 并将其应用于对403不锈钢(403SS)实施光生阴极保护。相较于纯TiO<sub>2</sub>纳米管膜, 紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱和光致发光(PL)谱测试表明, ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜的吸收边红移, 在可见光区具有良好的光吸收性能, 光生载流子复合得到更有效抑制。光电化学测试表明, 白光照射下, 处于0.5 mol·L<sup>-1</sup> KOH溶液中的ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜的光电流密度达到了同条件下纯TiO<sub>2</sub>膜的2倍, 可使与之耦合的浸泡于0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl溶液中的403SS电极电位下降470 mV, 显示出良好的光生阴极保护效应。复合膜还具有一定的储能特性, 在光照后又转为暗态的22.5 h内仍对403SS具有一定阴极保护作用。

**关键词:** 阳极氧化; 电沉积; TiO<sub>2</sub>纳米管; 不锈钢; 光电化学性质; 光生阴极保护

**中图分类号:** O646

## 1 引言

通常, 在太阳能能量转化和存储过程及其应用中, 光电转换性能优良、物理化学稳定性高、低毒和廉价的半导体材料是不可或缺的。TiO<sub>2</sub>半导体具备了以上优势, 并在诸多研究领域有广泛的应用, 是一种非常合适的半导体材料<sup>1-4</sup>。1972年, Fujishima和Honda<sup>5</sup>关于应用TiO<sub>2</sub>半导体进行光解水制氢的研究报道引起了学术界的轰动。此后, TiO<sub>2</sub>半导体在光电化学领域的研究和应用大量涌现。光生阴极保护就是在这样的研究背景下发展起来的, 是一种新兴的控制金属腐蚀的电化学保护方法。1995年, Yuan等<sup>6</sup>首次提出了光生阴极保护的概念。他们采用溶胶-凝胶法在Cu基底表面制备了TiO<sub>2</sub>涂层, 发现在紫外光照射时该涂层对Cu具有光生阴极保护作用。与传统电化学阴极保护相比, 光生阴极保护技术不需要消耗阳极材料, 也不需要外加电源, 在金属防腐方面的应用前景十分诱人<sup>7-9</sup>。但是, TiO<sub>2</sub>是一种宽禁带半导体, 只能吸收波长小于380 nm的紫外光<sup>10</sup>; 此外, 光激发产生的电子-空穴对易复合, 光电转换效率低<sup>11</sup>, 使得单纯的TiO<sub>2</sub>半导体应用于光生阴极保护受到限制。至今已建立许多方法制备TiO<sub>2</sub>复合材料以解决这些问题, 如半导体复合<sup>12-14</sup>、非金属掺杂<sup>15-17</sup>以及金属离子掺杂<sup>18,19</sup>、量子点修饰<sup>13</sup>。此外, 纯TiO<sub>2</sub>半导体在光照转为暗态时不能维持光生阴极保护作用, 因此, 构筑优良的储能型TiO<sub>2</sub>复合材料<sup>20</sup>, 是提高其光生阴极保护性能有重要意义。

半导体复合是一种有效的半导体改性方法。这

是利用不同半导体之间的能级结构特性进行组合形成复合材料, 从而达到拓宽光吸收范围、抑制载流子复合的作用<sup>21</sup>。相对于二元复合物, TiO<sub>2</sub>半导体的三元复合物往往能够更有效地改善性能, 因此受到了研究者的广泛关注<sup>13,22-24</sup>。Kim及其同事<sup>24</sup>对CdS/TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>三元复合膜的电荷转移机理进行了研究。他们发现由于三者之间形成的级联能带结构产生了内建电势梯度, 从而有效地促进了电荷分离和转移。合理设计的三元纳米结构可以通过跨越多个界面的电荷分离增加光生载流子数量, 有效提高光电化学性能。

正交型MoO<sub>3</sub> ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>)因其高理论容量(1117 mAh·g<sup>-1</sup>)、优良的化学稳定性以及对环境友好, 在锂离子电池、超级电容器以及太阳能电池等能量存储和转换领域有着广泛的应用<sup>25-27</sup>。例如, Wang等<sup>25</sup>合成了一种具有协同作用的MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>核壳纳米线阵列电极应用于锂离子电池。纳米MoO<sub>3</sub>外壳具有较高的比容量和良好的导电性, 可快速传输电荷。研究表明, 这种优化的MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>电极(质量比1:1)表现出较高的重量容量(670 mAh·g<sup>-1</sup>)和优异的循环性能(>200次)。Sun等<sup>26</sup>利用循环伏安电沉积法制备了用于超级电容器的 $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>电极。电化学测试表明, 该电容器具有高电容(43.42 mF·cm<sup>-2</sup>), 甚至在3000次充放电循环之后依然保持良好的电容行为。考虑到MoO<sub>3</sub>在储能领域中表现出优异的特性, 并且其导带和价带位置都低于TiO<sub>2</sub>, 所以可用MoO<sub>3</sub>作为三元复合膜中的电子存储材料<sup>28</sup>。ZnSe光电性能优越, 在许多领域都有应

用<sup>29,30</sup>。例如ThanhThuy等<sup>29</sup>研究了ZnSe/TiO<sub>2</sub>纳米管膜对五氯苯酚的光降解作用,在AM 1.5G的光照条件下,2 h后可以将99.0%的五氯苯酚除去。在同样的条件下,单纯的TiO<sub>2</sub>纳米管膜只能除去64.0%。ZnSe的禁带宽度为2.7 eV,导带和价带位置均高于TiO<sub>2</sub>,并且光稳定性良好,非常适合作为光敏剂<sup>30</sup>。

因此,本工作以TiO<sub>2</sub>半导体为基础设计和制备具有级联能带结构的三元储能型复合膜,选用MoO<sub>3</sub>(有电子储存功能)和ZnSe(光敏剂)对TiO<sub>2</sub>进行改性。首先通过阳极氧化法制备TiO<sub>2</sub>纳米管阵列膜,再依次使用循环伏安法和脉冲电沉积法于TiO<sub>2</sub>纳米管膜表面制备MoO<sub>3</sub>和ZnSe颗粒,获得具有级联能带结构的储能型ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜,并研究复合膜对403不锈钢(403SS)的光生阴极保护性能。

## 2 实验部分

### 2.1 ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜的制备

本工作所用试剂均为分析纯,来自国药集团化学试剂有限公司。用高纯去离子水配制溶液。

将钛箔(纯度99.8%)裁剪成尺寸为15 mm × 10 mm × 0.1 mm的试样,实验前依次在丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗15 min。采用阳极氧化法在Ti箔表面制备TiO<sub>2</sub>纳米管阵列膜<sup>31</sup>,即纯Ti箔作为阳极,Pt片作为对电极,在质量分数为0.5%的HF溶液中,于20 V电压下阳极氧化30 min。随后将样品置于马弗炉中,从室温以5 °C·min<sup>-1</sup>速率升至450 °C后退火2 h,得到TiO<sub>2</sub>纳米管阵列膜。

采用循环伏安电沉积法在获得的TiO<sub>2</sub>纳米管膜表面沉积MoO<sub>3</sub>颗粒<sup>26</sup>。在传统的三电极体系中,以TiO<sub>2</sub>纳米管膜样品为工作电极,Pt片为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。电解液为2 mmol·L<sup>-1</sup>(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>和4 mmol·L<sup>-1</sup>Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>的混合溶液,使用前先用1 mol·L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液调节混合溶液的pH为4.0。循环伏安电沉积的电位范围是-0.7 - 0.0 V (vs SCE),扫描速率为50 mV·s<sup>-1</sup>,循环沉积10次得到所需样品。然后将样品在马弗炉中于400 °C下退火处理1 h(升温速率为5 °C·min<sup>-1</sup>),则得到MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜。

通过脉冲电沉积法在制得的MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>膜表面制备ZnSe颗粒<sup>29</sup>。沉积过程仍选用三电极体系,工作电极为制备的MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜,对电极和参比电极仍分别为Pt片和SCE。电解液为4 mmol·L<sup>-1</sup>SeO<sub>2</sub>、20 mmol·L<sup>-1</sup>ZnCl<sub>2</sub>和0.15 mol·L<sup>-1</sup>KCl的混合溶液,以浓HCl溶液在实验前先把混合液pH调

节至1.5。电沉积的条件是:脉冲电位-2.0 V/0 V (vs SCE),对应于脉冲时间0.2 s/1.0 s,脉冲沉积循环10次。沉积后得到的样品用大量去离子水冲洗并吹干,然后在N<sub>2</sub>氛围中于200 °C下退火1 h,则得到ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜。

### 2.2 样品表征

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi S4800)和透射电子显微镜(TEM, JEM-1400)观察样品形貌。以FE-SEM随机附带能量散射X射线能谱仪(EDS)分析组成样品的元素,用X射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV)测试样品的晶体结构特征,并用X射线光电子能谱(XPS, PHI Quantum 2000)分析样品成分及其价态。通过紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)分光光度计(Varian, Cary 5000)和荧光光谱仪(Hitachi F-7000)表征样品的光吸收和荧光特性。

### 2.3 光电化学和光生阴极保护测试

暂态光电流测试采用三电极电解池,以制备的TiO<sub>2</sub>膜或其复合膜样品作为工作电极,SCE和Pt丝分别为参比电极和对电极,0.5 mol·L<sup>-1</sup>KOH溶液作为电解液。以北京卓立汉光150 W氙灯为光源,使用荷兰Iviums公司制造的CompactStat.e便携式电化学工作站测试样品的暂态光电流,测试在开路电位条件下进行。

采用实验室搭建的光电化学测试系统观测所制备的膜样品(作为光阳极)的光生阴极保护效应,其装置如同我们以前的报道<sup>21</sup>。该系统包括光电化学电解池(光电解池)和腐蚀测试电解池,263 A恒电位仪(Princeton Applied Research, USA)和150 W氙灯光源(波长范围:250-2000 nm)。以403SS作为被保护金属,试样尺寸15 mm × 10 mm × 1 mm,制作成有效面积为1 cm<sup>2</sup>的电极。腐蚀电解池中含有0.5 mol·L<sup>-1</sup>NaCl溶液,以不锈钢试样、Pt片和SCE分别作为工作电极、对电极和参比电极。作为光阳极的膜样品处于光电解池中,并通过铜导线与腐蚀测试电解池中的不锈钢试样连接。光电解池与腐蚀测试电解池则通过盐桥(含饱和KCl的琼脂凝胶)连接。通过测量与光阳极耦合的403SS在不同条件下电极电位的变化,评价膜样品的光生阴极保护效应。403SS的电化学阻抗谱(EIS)的测量同样采用上述光电化学测试系统。403SS试样处于腐蚀测试电解池中作为工作电极。测量的频率范围为10<sup>5</sup>-10<sup>-2</sup> Hz,扰动电压是10 mV。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品的表征

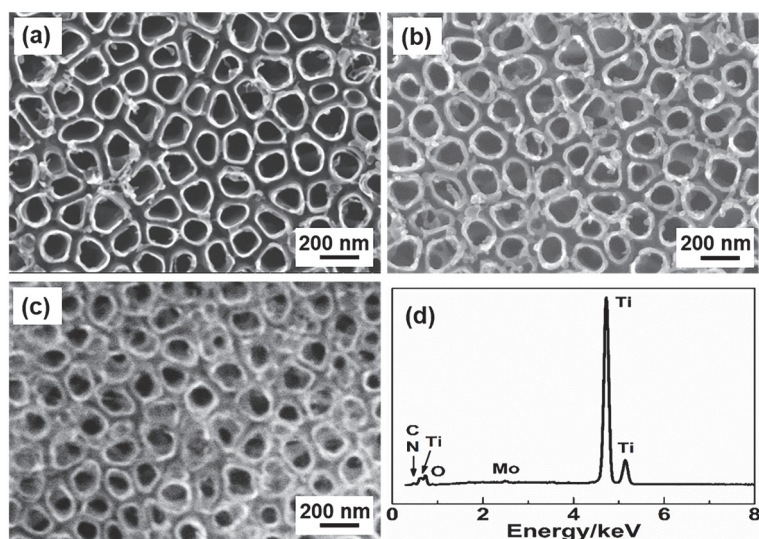


图1 (a) TiO<sub>2</sub>纳米管膜、(b) MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>和(c) ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜的SEM图, (d) ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜EDS谱图

Fig. 1 SEM images of the (a) TiO<sub>2</sub> nanotube film, (b) MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and (c) ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite films;

(d) EDS spectrum of the ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite film.

图1a是阳极氧化法制备的TiO<sub>2</sub>膜的SEM图。可以看出, TiO<sub>2</sub>膜由呈现阵列排布的纳米管组成。纳米管的内管径和管壁厚度基本一致, 分别约为100和20 nm, 纳米管的表面比较平滑。图1b是通过循环伏安沉积法在TiO<sub>2</sub>纳米管表面沉积MoO<sub>3</sub>后得到的MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜的SEM形貌图。纳米膜保持了原有TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的形貌特征, 但因MoO<sub>3</sub>颗粒的沉积, 复合膜的表面变得比较粗糙, 管壁变厚、管径变小。图1c是在MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜的基础上, 应用脉冲电沉积法沉积ZnSe后得到的ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜SEM图。复合膜依然保持阵列结构, 但与图1b相比, 可看出这种膜的表面更加粗糙, 纳米管表面有更多颗粒及其团聚物形成, 纳米管的管径不同程度变小, 个别管口被纳米颗粒团聚物所覆盖。图1d是ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜的EDS谱图, 从图中可以观察到, 样品中存在Ti、O、Mo、Zn和Se元素, 初步确定膜样品中含有ZnSe、MoO<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>。通过先后两次不同的电沉积过程, 可以在TiO<sub>2</sub>纳米管膜的基础上合成得到ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜。

为进一步确定所制备纳米膜的组成和结构, 我们对样品进行了XRD和XPS分析。图2为TiO<sub>2</sub>纳米管膜、MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜和ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜的XRD谱图。可以看到, 不同纳米膜的XRD谱图中都有锐钛矿型TiO<sub>2</sub>的谱峰, 位于25.4°和48.1°的两个峰对应着锐钛矿TiO<sub>2</sub>的(101)和(200)晶面(PDF #02-0387)。图2b和c谱图中位于23.3°和27.3°处的两个峰分别是由α-MoO<sub>3</sub>的(110)和(021)晶面(PDF #85-2405)产生的<sup>28</sup>, 而图2c中29.3°的谱峰则

来自于闪锌矿ZnSe的(101)晶面(PDF #80-0008)<sup>32</sup>。XRD分析表明复合膜主要由锐钛矿TiO<sub>2</sub>、α-MoO<sub>3</sub>和闪锌矿ZnSe组成, 通过两步电沉积, 可使MoO<sub>3</sub>和ZnSe颗粒在TiO<sub>2</sub>纳米管表面形成。

图3分别展示了ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜中Ti 2p、Mo 3d、Zn 2p和Se 3d的高分辨XPS谱图。

如图3a所示, 位于458.9和464.7 eV处的两个峰对应于Ti 2p<sub>3/2</sub>和Ti 2p<sub>1/2</sub>, 表明Ti<sup>4+</sup>存在于复合膜中<sup>33</sup>。对于Mo 3d, 图3b中232.0和235.4 eV分别对应于Mo 3d<sub>5/2</sub>和Mo 3d<sub>3/2</sub>的特征峰<sup>34,35</sup>。图3c中, O元素分别以晶格氧(530.3 eV, O-Ti)和吸附氧(531.8 eV, O-H)存在于复合膜中<sup>36</sup>。在图3d中, 结合能位于1024.4和1047.5 eV处的两个谱峰分别属于Zn 2p<sub>3/2</sub>和Zn 2p<sub>1/2</sub><sup>37</sup>。从图3e显示XPS谱图可以看出, 复合膜中Se元素的结合能位于54.5 eV的谱

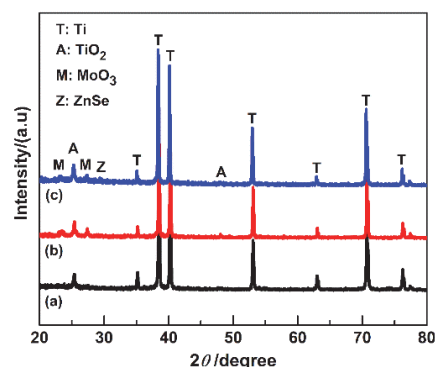


图2 (a) TiO<sub>2</sub>纳米管膜, (b) MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>和(c) ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of the (a) TiO<sub>2</sub> nanotube film, (b) MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and (c) ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite films.

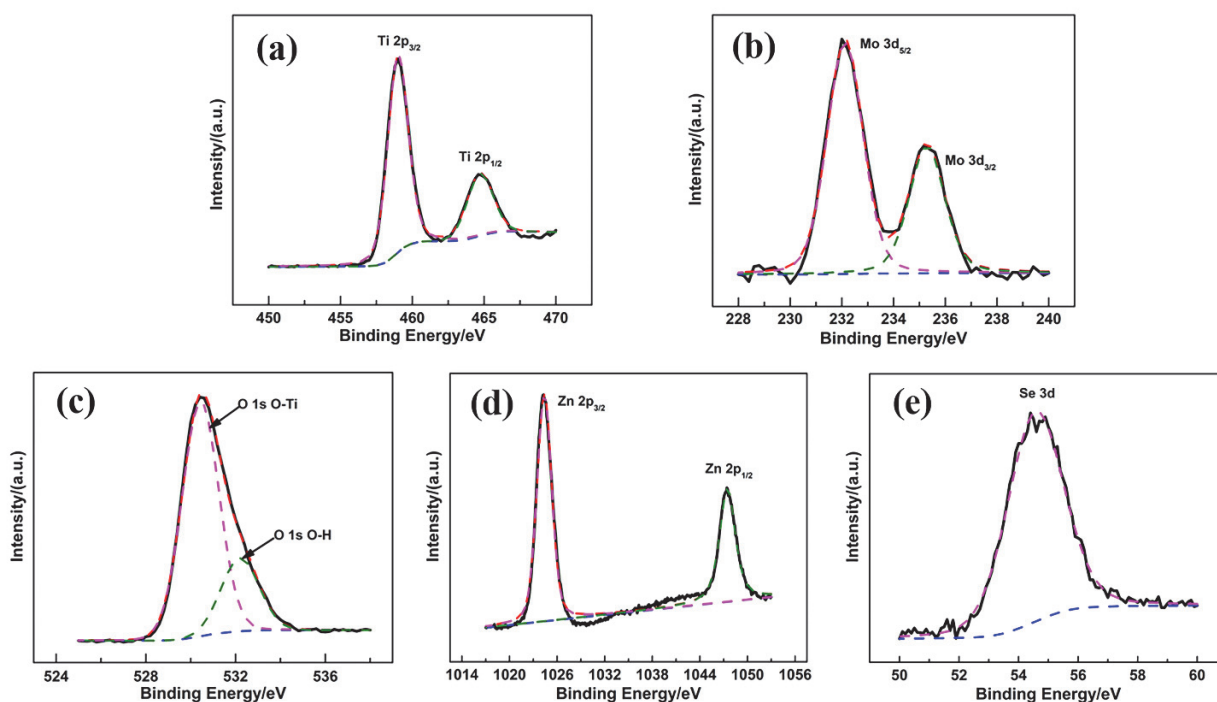


图3 ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜中(a) Ti 2*p*, (b) Mo 3*d*, (c) O 1*s*, (d) Zn 2*p*和(e) Se 3*d*的XPS谱图

Fig. 3 XPS spectra of the ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite film: (a) Ti 2*p*, (b) Mo 3*d*, (c) O 1*s*, (d) Zn 2*p* and (e) Se 3*d*.

峰对应着Se 3*d*, 与文献报道的数值几乎相同<sup>37</sup>。XPS测试再次说明复合膜中含有以上元素。

综合以上SEM、EDS、XRD和XPS的分析结果, 表明本工作已成功制备了ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>纳米管复合膜。

### 3.2 光学性质

通过测试所制备的半导体膜在不同波长范围对光的吸收强度, 可评价其对光的吸收特性<sup>38</sup>。图4展示了不同纳米膜的紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱。如图4a所示, 在波长为200–330 nm范围内, 纯

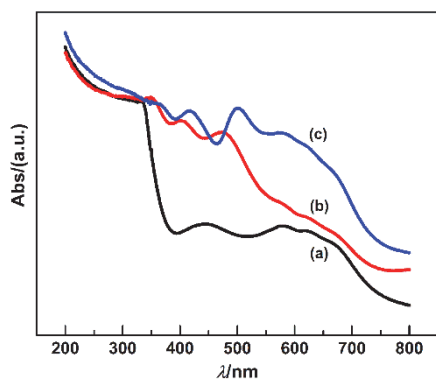


图4 (a) TiO<sub>2</sub>纳米管膜, (b) MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>和(c) ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜的紫外-可见吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of (a) TiO<sub>2</sub> nanotube film, (b) MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and (c) ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite films.

TiO<sub>2</sub>纳米管膜具有高的光吸收强度。当波长大于330 nm, 光吸收强度陡降; 当波长大于380 nm, TiO<sub>2</sub>纳米管膜的光吸收强度处于低水平。上述结果说明所制备的纯TiO<sub>2</sub>纳米管膜主要是吸收波长小于380 nm的紫外光, 这与锐钛矿型TiO<sub>2</sub>半导体(禁带宽度为3.20 eV)的光吸收特性完全吻合。图4b和c分别为MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>和ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜的光吸收谱, 与纯TiO<sub>2</sub>纳米管膜比较, 在小于380 nm的区域光吸收特性相似, 但在可见光区复合膜的吸收强度有很大的提高。此外, 吸收带边也出现明显的红移。特别是, ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜在可见光区的吸收强度最高, 说明沉积ZnSe和MoO<sub>3</sub>后, TiO<sub>2</sub>复合膜能够有效吸收可见光, 其光学性质显著改善。

图5是不同纳米膜样品的光致发光(PL)谱图。PL谱可用于评价所制备的复合膜材料的光生载流子分离性能。简单地说, 半导体中载流子复合时会产生光致发光, 载流子复合率越高, 光致发光的能量越高, 在PL谱图中谱峰强度也就越高<sup>39,40</sup>。从图中可以看出, 不同纳米膜光致发光谱的变化趋势相似, 说明由TiO<sub>2</sub>得到复合膜之后, 并没有改变TiO<sub>2</sub>的发光特性, 这是因为ZnSe和MoO<sub>3</sub>在膜中的含量低, 发出相应的光十分微弱, 不能改变复合膜整体发光特性。但是, 两种复合膜的谱峰强度都有下降, 表明改性后的TiO<sub>2</sub>复合膜中光生载流子的

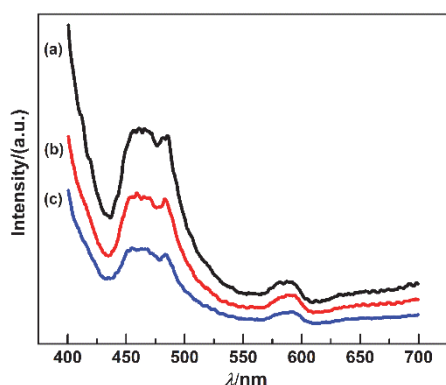


图5 (a)  $\text{TiO}_2$  纳米管膜, (b)  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  和 (c)  $\text{ZnSe}/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  复合膜的 PL 光谱

Fig. 5 PL spectra of the (a)  $\text{TiO}_2$  nanotube film, (b)  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  and (c)  $\text{ZnSe}/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  composite films.

复合率降低,  $\text{ZnSe}$ 和 $\text{MoO}_3$ 的引入促进了复合膜中电子-空穴对的分离。特别是 $\text{ZnSe}/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合膜的谱峰强度最低,说明其中载流子分离效率最高。结合上述UV-Vis吸收光谱和PL谱的测量结果,可以看出,相比 $\text{TiO}_2$ 或 $\text{ZnSe}/\text{MoO}_3$ 纳米膜, $\text{ZnSe}/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合膜具有更优良的光学性质,因此,这种复合膜也可能具有最好的光电化学性能。

### 3.3 光电化学特性

暂态光电流响应是在间歇光照条件下半导体样品产生的光电流变化特性。这种变化与半导体中光生载流子的产生和分离,以及半导体所处的电解质溶液相关<sup>41</sup>。 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{ZnSe}/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米膜的暂态光电流响应曲线如图6所示。随着白光光源的打开和关闭,不同纳米膜表现出相似的变化特征,即当打开光源时,光电流密度迅速上升,此后光电流密度在一个很小的

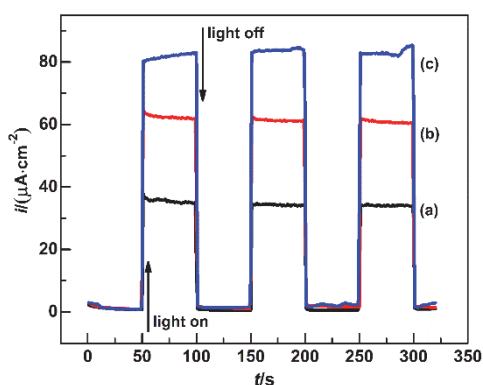


图6 (a)  $\text{TiO}_2$  纳米管膜, (b)  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  和 (c)  $\text{ZnSe}/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  复合膜的暂态光电流响应

Fig. 6 Transient photocurrent responses of the (a)  $\text{TiO}_2$  nanotube film, (b)  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  and (c)  $\text{ZnSe}/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  composite films.

范围内波动,并且在每次受到光照时所达到的光电流密度与各自的前一次数值基本一致。当光源关闭时,光电流密度迅速下降至接近于零。这种重复性的测量结果表明制备的纳米膜有良好的稳定性。白光照射下, $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{ZnSe}/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合膜的光电流密度分别为40、65和85  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , $\text{ZnSe}/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合膜的光电流密度大约是纯 $\text{TiO}_2$ 膜的2倍,说明 $\text{ZnSe}/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合膜的光电转换性能最好,这与UV-Vis吸收光谱和PL谱的分析表明复合膜具有最佳的光学性质密切相关。

### 3.4 光生阴极保护效应

图7展示了在不同条件下403SS电极电位随时间的变化曲线。本工作以制备的 $\text{TiO}_2$ 纳米管膜或者 $\text{ZnSe}/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合膜作为光阳极,通过监测与其耦合的403SS电极电位随时间的变化,评价光阳极的光生阴极保护效应。图7a显示的是403SS的自然腐蚀电位,即未与光阳极耦合时的开路电位,大约为90 mV (vs SCE),可作为403SS与光阳极耦合后电位发生变化的参考基准,进而评价所制备膜的光生阴极保护效应。图7b和c表示分别耦合间歇光照下的 $\text{TiO}_2$ 纳米管膜和 $\text{ZnSe}/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 复合膜后,403SS电极电位的变化曲线。在第一次光照开始之前,403SS的电极电位相对其腐蚀电位有所下降,这是因为作为半导体光阳极的两种纳米膜的电位均比403SS的自然腐蚀电位更负,当两者相连接时,由于电偶效应,403SS的电位发生负移,即电位降低<sup>28</sup>。随着白光光源的开启和断开,403SS的电极电位相应地降低和升高,而且变化非常迅速。从图7b可看出,在光照 $\text{TiO}_2$ 纳米管膜后,与之耦合的403SS的电极电位下降至约为-270 mV (vs

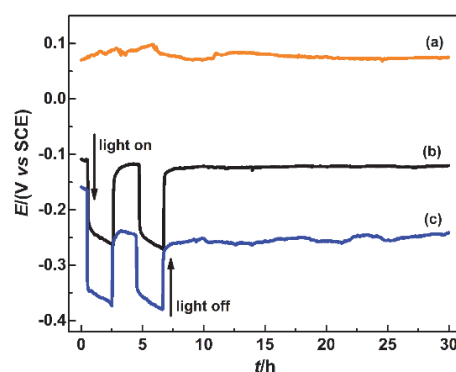


图7 403SS在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl溶液中电极电位在不同条件下随时间的变化曲线

Fig. 7 Variations of the potential of 403SS in the  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl solution with time under different conditions. (a) uncoupled, (b) coupled to the  $\text{TiO}_2$  nanotube film and (c) coupled to the  $\text{ZnSe}/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  composite film under intermittent white light illumination.

SCE), 说明在光照条件下TiO<sub>2</sub>纳米管膜能够为403SS提供一定的光生阴极保护, 这与已有的报道结果相似<sup>31</sup>。但是, 在光照后转为暗态下, 403SS电位迅速正移到光照前的电位, 纳米膜光生阴极保护效应消失。403SS与光照下的ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜耦连时(图7c), 其电极电位下降至约为-370 mV (vs SCE), 显然, 复合膜的阴极保护的效应明显优于TiO<sub>2</sub>纳米管膜。此外, 在第二次光照时, 耦连的403SS的电极电位变化值与第一次光照的情况相同, 说明所制备的两种纳米膜光阳极都良好的稳定性, 这与暂态光电流的测量结果相对应。值得注意的是, 第二次光照停止后长达22.5 h范围内, 403SS电极电位仍保持在约为-240 mV (vs SCE), 低于第一次光照前耦连的403SS的电极电位, 说明因光照复合膜产生阴极保护效应得到一定程度的保持。可见, 通过对TiO<sub>2</sub>纳米管膜进行改性得到的ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜在光照前后对403SS可提供更有效的阴极保护作用。在光照后转为暗态时ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜表现出的阴极保护效应, 可能与其具有储能功能密切相关。

### 3.5 电化学阻抗谱

通过EIS测试, 可以获得电极界面反应的电化学信息, 对于研究电极/溶液界面发生的电化学反应过程有重要帮助<sup>42</sup>。因此, 我们通过测试不同条件下403SS的阻抗谱, 进一步研究所制备的纳米膜对403SS的光生阴极保护效应。图8是403SS与受光照的不同纳米膜耦连前后的Nyquist图。图9所示的则是用于对EIS结果进行拟合的等效电路, 其中 $R_s$ 和 $R_{ct}$ 分别表示溶液电阻和界面电荷转移电阻, CPE是代替电极界面电容的一种假想元件, 称之为常相角元件。CPE通常与导纳因子 $Y_0$ 和可调因子 $n$ 有关。 $n$ 取值有如下规律: 当 $n=1$ 时, 是电容特性; 当 $n=0$ 时, 是电阻性质。对于一般的电极界面而言,  $n$ 的取值在0.5-1之间<sup>43,44</sup>。本工作主要通过对阻抗谱拟合, 求出不同条件下403SS的 $R_{ct}$ 值, 评价制备的纳米膜对403SS的光生阴极保护作用。

从图8可看出, 403SS在不同条件下的Nyquist图为一个半圆弧。图8a显示未耦连光阳极时403SS阻抗谱圆弧半径最大, 拟合的 $R_{ct}$ 为675.82 k $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。403SS分别与光照下的TiO<sub>2</sub>纳米管膜(图8b)和ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜(图8c)耦连后, 阻抗谱中圆弧半径依次变小, 相应的 $R_{ct}$ 值分别为42.56和18.51 k $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 说明与ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜耦连时403SS电极的阻抗最小。也就是说, 阻抗谱圆弧半径越小,  $R_{ct}$ 数值越小。耦连纳米膜之后, 403SS的 $R_{ct}$ 数值有很明显的降低, 说明两种纳米膜对403SS

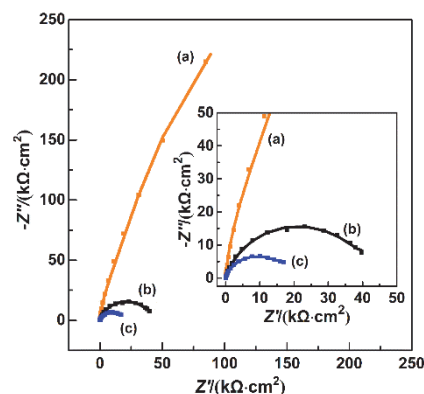


图8 403SS在0.5 mol L<sup>-1</sup> NaCl溶液中不同条件下的Nyquist图

Fig. 8 Nyquist plots of 403SS in the 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl solution under different conditions.

(a) uncoupled, (b) coupled to the TiO<sub>2</sub> nanotube film and (c) coupled to the ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite film under intermittent white light illumination.

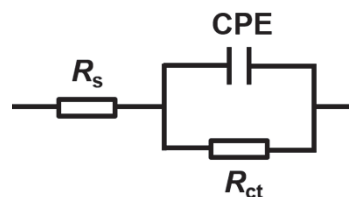


图9 403SS在0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl溶液中的等效电路图

Fig. 9 Equivalent circuit of 403SS in the 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl solution.

都有良好的光生阴极保护作用。这是因为纳米膜在白光照射下产生的光生电子转移到403SS, 加快其表面的阴极反应, 同时抑制阳极的溶解反应。耦连ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜时403SS的 $R_{ct}$ 值最小, 进一步证明ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜对403SS具有更有效的光电化学防腐蚀效应。

### 3.6 ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜电荷转移机理

白光照射下ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜的电荷转移机理可通过图10进行解释。从MoO<sub>3</sub>到TiO<sub>2</sub>再到ZnSe, 其导带的位置越来越负, 价带位置的顺序也是如此。因此, 由这三种化合物组合形成了级联能带结构的复合物。当复合膜受到白光激发时, 一方面, MoO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>和ZnSe价带中的电子被激发到导带, 而由于三者导带位置的差异, 光生电子会往电位更正的方向定向流动。ZnSe中的电子会一部分转移到TiO<sub>2</sub>的导带上, 另一部转移到MoO<sub>3</sub>。TiO<sub>2</sub>的导带的部分光生电子通过外电路转移到403SS表面, 使其电极电位降低而受到阴极保护。另外还有一部分TiO<sub>2</sub>导带的电子则转移到MoO<sub>3</sub>的导带并且以还原能的形式储存起来<sup>28,45</sup>。光生电子通过

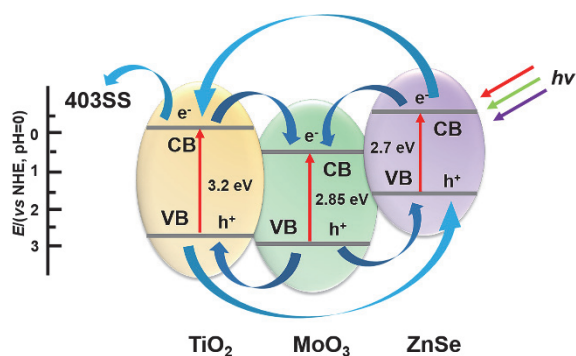


图 10 白光照射下 ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜中电荷分离和转移示意图

Fig. 10 Schematic diagram of charge separation and transfer mechanism for the ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite film under white light illumination.

了两个材料界面，能够更好地实现光生载流子的分离。另一方面，MoO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>和ZnSe中价带上的光生空穴会沿电位逐渐降低的方向迁移。这三种半导体的价带位置也是向负方法逐级递减，因此，光生空穴则沿着与电子转移相反的方向迁移到复合膜的表面被溶液中的OH<sup>-</sup>等捕获而被消耗掉<sup>46</sup>，这个过程也进一步促进了光生电子-空穴对的分离。在光照后又转为暗态时，MoO<sub>3</sub>中储存的电子重新被释放出来，并转移到403SS基体上，让403SS继续处于阴极保护的状态。

#### 4 结论

以制备的Ti表面TiO<sub>2</sub>纳米管膜为基础，可通过两次不同的电沉积方法在其表面制备MoO<sub>3</sub>和ZnSe颗粒，获得具有优良光电化学性能的ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>纳米管复合膜。相较于纯TiO<sub>2</sub>纳米管膜，ZnSe/MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合膜的吸收边红移，在可见光区具有良好的光吸收性能。特别是沉积ZnSe和MoO<sub>3</sub>后可更有效抑制复合膜中的光生载流子的复合，光电化学性能得到大幅度提高。白光照射下，复合膜在0.5 mol·L<sup>-1</sup> KOH溶液中的光电流密度比单纯的TiO<sub>2</sub>膜增加了1倍。白光照射下，复合膜可使NaCl溶液中的403SS的电极电位和界面电荷转移电阻显著下降，比TiO<sub>2</sub>膜具有更有效的光生阴极保护作用。特别是光照又转为暗态后，复合膜对403SS仍有良好的光生阴极保护作用，这与其具有储能作用相关。

#### References

(1) Chen, X. B.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891.

doi: 10.1021/cr0500535

- (2) Li, H. H.; Chen, R. F.; Ma, C.; Zhang, S. L.; An, Z. F.; Huang, W. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2011**, *27*, 1017. [李欢欢, 陈润峰, 马琼, 张胜兰, 安众福, 黄维. 物理化学学报, **2011**, *27*, 1017.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110514
- (3) Zhang, J. F.; Wang, Y.; Shen, T. K.; Shu, X.; Cui, J. W.; Chen, Z.; Wu, Y. C. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2014**, *30*, 1535. [张剑芳, 王岩, 沈天阔, 舒霞, 崔接武, 陈忠, 吴玉程. 物理化学学报, **2014**, *30*, 1535.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201405221
- (4) Liu, C. B.; Wang, L. L.; Tang, Y. H.; Luo, S. L.; Liu, Y. T.; Zhang, S. Q.; Zeng, Y. X.; Xu, Y. Z. *Appl. Catal. B- Environ.* **2015**, *164*, 1. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.08.046
- (5) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37. doi: 10.1038/238037a0
- (6) Yuan, J. N.; Tsujikawa, S. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 3444. doi: 10.1149/1.2050002
- (7) Ohko, Y.; Saitoh, S.; Tatsuma, T.; Fujishima, A. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, B24. doi: 10.1149/1.1339030
- (8) Park, H.; Kim, K. Y.; Choi, W. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4775. doi: 10.1021/jp025519r
- (9) Zhu, Y. F.; Zhang, J.; Zhang, Y. Y.; Ding, M.; Qi, H. Q.; Du, R. G.; Lin, C. J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2012**, *28*, 393. [朱燕峰, 张娟, 张义永, 丁敏, 漆海清, 杜荣归, 林昌健. 物理化学学报, **2012**, *28*, 393.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201112163
- (10) Zhou, H. L.; Qu, Y. Q.; Zeid, T.; Duan, X. F. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6732. doi: 10.1039/c2ee03447f
- (11) Xu, H.; Ouyang, S. X.; Liu, L. Q.; Reunchan, P.; Umezawa, N.; Ye, J. H. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 12642. doi: 10.1039/c4ta00941j
- (12) Bai, H. W.; Liu, Z. Y.; Sun, D. D. *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, *96*, 942. doi: 10.1111/jace.12071
- (13) Zhang, J.; Du, R. G.; Lin, Z. Q.; Zhu, Y. F.; Guo, Y.; Qi, H. Q.; Xu, L.; Lin, C. J. *Electrochim. Acta* **2012**, *83*, 59. doi: 10.1016/j.electacta.2012.07.120
- (14) Zou, X. J.; Li, X. Y.; Zhao, Q. D.; Chen, G. H. *Chem. J. Chinese Univ.* **2012**, *33*, 1046. [邹学军, 李新勇, 肇启东, 陈国华. 高等学校化学学报, **2012**, *33*, 1046.] doi: 10.3969/j.issn.0251-0790.2012.05.033
- (15) Livraghi, S.; Paganini, M. C.; Giamello, E.; Selloni, A.; Valentin, C. D.; Pacchioni, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15666. doi: 10.1021/ja064164c
- (16) Park, Y.; Kim, W.; Park, H.; Tachikawa, T.; Majima, T.; Choi, W. *Appl. Catal. B- Environ.* **2009**, *91*, 355. doi: 10.1016/j.apcatb.2009.06.001
- (17) Zaleska, A.; Sobczak, J. W.; Grabowska, E.; Hupka, J. *Appl. Catal. B- Environ.* **2008**, *78*, 92. doi: 10.1016/j.apcatb.2007.09.005
- (18) Huang, F. Z.; Li, Q.; Thorogood, G. J.; Cheng, Y. B.; Caruso, R. A. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 17128. doi: 10.1039/c2jm32409a



- (19) Momeni, M. M.; Ghayeb, Y. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *751*, 43. doi: 10.1016/j.jelechem.2015.05.035
- (20) Tatsuma, T.; Saitoh, S.; Ohko, Y.; Fujishima, A. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2838. doi: 10.1021/cm010024k
- (21) Hu, J.; Guan, Z. C.; Liang, Y.; Zhou, J. Z.; Liu, Q.; Wang, H. P.; Zhang, H.; Du, R. G. *Corros. Sci.* **2017**, *125*, 59. doi: 10.1016/j.corsci.2017.06.003
- (22) Hou, Y.; Li, X. Y.; Zhao, Q. D.; Chen, G. H.; Raston, C. L. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 4042. doi: 10.1021/es204079d
- (23) Zhang, N.; Zhang, Y. H.; Pan, X. Y.; Yang, M. Q.; Xu, Y. J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 18023. doi: 10.1021/jp303503c
- (24) Kim, H.; Kim, J.; Kim, W.; Choi, W. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 9797. doi: 10.1021/jp1122823
- (25) Wang, C.; Wu, L. X.; Wang, H.; Zuo, W. H.; Li, Y. Y.; Liu, J. P. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 3524. doi: 10.1002/adfm.201500634
- (26) Sun, S. P.; Liao, X. M.; Sun, Y.; Yin, G. F.; Yao, Y. D.; Huang, Z. B.; Pu, X. M. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 22983. doi: 10.1039/c7ra01164d
- (27) Ashok, A.; Vijayaraghavan, S. N.; Nair, S. V.; Shanmugam, M. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 48853. doi: 10.1039/c7ra08988k
- (28) Liu, Q.; Hu, J.; Liang, Y.; Guan, Z. C.; Zhang, H.; Wang, H. P.; Du, R. G. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, C539. doi: 10.1149/2.0481609jes
- (29) ThanhThuy, T. T.; Feng, H.; Cai, Q. Y. *Chem. Eng. J.* **2013**, *223*, 379. doi: 10.1016/j.cej.2013.03.025
- (30) Nguyen, V.; Li, W. L.; Pham, V.; Wang, L. J.; Sheng, P. T.; Cai, Q. Y.; Grimes, C. J. *Colloid Interface Sci.* **2016**, *462*, 389. doi: 10.1016/j.jcis.2015.10.005
- (31) Guan, Z. C.; Wang, H. P.; Wang, X.; Hu, J.; Du, R. G. *Corros. Sci.* **2018**, *136*, 60. doi: 10.1016/j.corsci.2018.02.048
- (32) Zhu, L.; Peng, M. M.; Cho, K. Y.; Ye, S.; Sarkar, S.; Ullah, K.; Meng, Z. D.; Oh, W. C. *J. Korean Ceram. Soc.* **2013**, *50*, 504. doi: 10.4191/kcers.2013.50.6.504
- (33) Zhai, C. Y.; Zhu, M. S.; Lu, Y. T.; Ren, F. F.; Wang, C. Q.; Du, Y. K.; Yang, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14800. doi: 10.1039/c4cp01401d
- (34) Lorenz, K.; Bauer, S.; Gutbrod, K.; Guggenbichler, J. P.; Schmuki, P.; Zollfrank, C. *Biointerphases* **2011**, *6*, 16. doi: 10.1116/1.3566544
- (35) Guan, D. S.; Li, J. Y.; Gao, X. F.; Yuan, C. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 4055. doi: 10.1039/c3ra44849e
- (36) Antony, R. P.; Mathews, T.; Dash, S.; Tyagi, A. K.; Raj, B. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *132*, 957. doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.12.041
- (37) He, L. C.; Zhang, Y. A.; Zhang, S. L.; Zhou, X. T.; Lin, Z. X.; Guo, T. L. *Mater. Technol.* **2018**, *33*, 205. doi: 10.1080/10667857.2017.1396776
- (38) Rengaraj, S.; Li, X. Z. *Chemosphere* **2007**, *66*, 930. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.06.007
- (39) Jing, L. Q.; Qu, Y. C.; Wang, B. Q.; Li, S. D.; Jiang, B. J.; Yang, L. B.; Fu, W.; Fu, H. G.; Sun, J. Z. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 1773. doi: 10.1016/j.solmat.2005.11.007
- (40) Wu, Z.; Wang, Y. Y.; Sun, L.; Mao, Y. X.; Wang, M. Y.; Lin, C. J. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 8223. doi: 10.1039/c4ta00850b
- (41) Cummings, C. Y.; Marken, F.; Peter, L. M.; Tahir, A. A.; Wijayantha, K. G. U. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2027. doi: 10.1039/c2cc16382a
- (42) Park, S. M.; Yoo, J. S. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 455A. doi: 10.1021/ac0313973
- (43) Chen, W.; Du, R. G.; Ye, C. Q.; Zhu, Y. F.; Lin, C. J. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 5677. doi: 10.1016/j.electacta.2010.05.003
- (44) Hamadou, L.; Kadri, A.; Benbrahim, N. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252*, 1510. doi: 10.1016/j.apsusc.2005.02.135
- (45) Takahashi, Y.; Ngaotranwivat, P.; Tatsuma, T. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 2025. doi: 10.1016/j.electacta.2003.12.032
- (46) Chitrada, K. C.; Gakhar, R.; Chidambaram, D.; Aston, E.; Raja, K. S. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, H546. doi: 10.1149/2.0721607jes