

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201204091

www.whxb.pku.edu.cn

纳米硫化镉在对氨基苯硫酚自组装单层修饰金电极上的电化合成

王 慧² 席燕燕³ 周剑章^{1,2,*} 林仲华^{1,2}

(¹厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005; ²厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005;
³中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266555)

摘要: 采用电流脉冲法在自组装了对氨基苯硫酚单层的金电极(PATP/Au)上电沉积硫化镉(CdS)纳米薄膜, 运用扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射谱(XRD)对其形貌和结构进行了表征, 发现得到的是垂直基底生长的CdS纳米棒有序阵列. 研究电沉积中电流脉冲参数的影响时发现: 随着电流脉冲宽度增大, CdS纳米棒的尺寸增大, 有序性降低; 脉冲幅度增大, 则纳米棒尺寸增大, 覆盖度也随之增大. 因此通过调节脉冲宽度和脉冲幅度, 可对所制备的CdS纳米薄膜的形貌和尺寸进行调控. 运用循环伏安法和计时电位法对电沉积机理进行了探究. 根据实验结果我们认为Au电极自组装PATP单分子层后, PATP分子中的-NH₂与溶液中Cd²⁺相互作用, 使沉积时的电子通过表面的PATP分子链进行传递. 并进一步提出纳米CdS在PATP/Au电极上电化合成的生长机理.

关键词: 电流脉冲法; 硫化镉; 对氨基苯硫酚; 形貌调控; 纳米薄膜; 纳米棒
中图分类号: O646

Electrochemical Synthesis of CdS Nanocrystals on a Gold Electrode Modified with a *p*-Aminothiophenol Self-Assembled Monolayer

WANG Hui² XI Yan-Yan³ ZHOU Jian-Zhang^{1,2,*} LIN Zhong-Hua^{1,2}

(¹State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China;
²Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005,
Fujian Province, P. R. China; ³State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum,
Qingdao 266555, Shandong Province, P. R. China)

Abstract: This work describes the electrochemical synthesis of cadmium sulfide (CdS) nanostructured films by applying a pulsed current technique on the gold electrode modified with a self-assembled *p*-aminothiophenol monolayer (PATP/Au). Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to characterize the morphology and crystal phase of the synthesized samples. An ordered array of CdS nanorods with a relatively higher *c*-axis preferred orientation was found on the PATP/Au substrate. The results indicated that the size of the CdS nanorods increased with the increase in the pulse width of the pulsed current, whereas the uniformity decreased. Furthermore, the size and coverage of the CdS nanorods increased with the increase in the pulse height. Thus, the morphology and size of the prepared CdS nanorods could be controlled by adjusting the pulse width and height. Cyclic voltammetry (CV) and chronopotentiometry were also applied to investigate the mechanism of the electrodeposition of CdS on PATP/Au. In accordance with the experimental results, we suggest that the interaction of the -NH₂ in PATP molecules with Cd²⁺ in the solution may have contributed to the passing of electrons along the PATP chain following a modification of the *p*-aminothiophenol monolayer on the Au substrate. A formation mechanism for the electrochemically synthesized CdS nanorods on the PATP/Au substrate has

Received: December 15, 2011; Revised: April 6, 2012; Published on Web: April 9, 2012.

*Corresponding author. Email: jzhou@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2189663.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21021002, 20973134).

国家自然科学基金(21021002, 20973134)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

consequently been proposed.

Key Words: Pulsed current technique; Cadmium sulfide; *p*-Aminothiophenol; Morphology control; Nanostructured film; Nanorod

1 引言

硫化镉(CdS)是一种典型的II-VI族半导体材料,其纳米微粒由于具有量子尺寸效应、小尺寸效应、量子隧穿效应、库仑阻塞效应等而表现出独特的光学、电学及非线性光学性质,在光致发光、电致发光、传感器、红外窗口材料、光催化等许多领域都有着广泛的应用.^{1,2}已有研究^{3,4}表明,实现纳米微粒大小和形貌的可控是改变半导体纳米微粒光电性能的关键.因此,制备出不同形貌和尺寸的CdS纳米材料从而获得不同的光学、电学等性质具有重要的实际意义.

目前CdS已有较为丰富的纳米结构,如纳米微粒、纳米线、纳米管、纳米带以及多种的三维立体结构.⁵⁻¹⁰其制备方法也很多,大致可以分为物理方法和化学方法.物理法包括溅射法、真空蒸发法和金属有机物化学气相沉积法等,¹¹⁻¹³此类方法需要精密昂贵的大型仪器设备和较为苛刻的实验条件.相比较而言,化学法具有操作简单、价格低廉、条件温和等特点.制备CdS薄膜的化学方法主要有溶剂热法、¹⁴化学浴沉积法、¹⁵连续离子层吸附反应法、¹⁶胶体化学法¹⁷和电化学沉积法^{18,19}等.其中电化学沉积法可通过改变沉积电位、沉积时间、反应温度和反应物组成等对CdS半导体薄膜的形貌、尺寸和性能进行有效的调控,受到越来越多研究者的关注.例如Lade和Lokhande²⁰采用非水溶剂在氧化铟锡(ITO)等不同导电基底上电沉积六边形CdS薄膜;Kadirgan等²¹在二氧化锡(TO)和ITO导电基底上电沉积CdS薄膜,并对电解质组成、pH值和沉积温度对CdS薄膜的微观结构、晶体取向和表面组成的影响进行了研究;Zhang等²²以具有一NH₂的氨基硫脲为硫源采用电化学沉积法制备了独特的树枝状CdS结构;我们课题组²³曾在聚苯胺膜、对氨基苯硫酚(PATP)膜、金(Au)膜和ITO等不同基底上电沉积了CdS纳米薄膜,发现不同基底对其结构和性能会产生影响.本文着重研究了电流脉冲法在自组装了PATP单层的Au电极(PATP/Au)基底上电沉积CdS纳米薄膜的生长机理,并考察了电流脉冲参数如脉冲宽度和脉冲幅度对其形貌的影响.

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器: JS2S-80D磁控射频溅射仪,北京创威纳科技有限公司; PAR173恒电位仪和PAR175信号发生器,美国EG&G公司; LEO1530场发射扫描电子显微镜(SEM),德国LEO公司; D/MAX-RC多晶转靶X射线衍射(XRD)仪,日本理学公司; CHI-660电化学工作站,上海辰华仪器公司.

试剂: 氯化镉(CdCl₂,分析纯,中国亭新化工厂), 升华硫(S,化学纯,上海化学试剂站分装厂), 二甲亚砜(DMSO,分析纯,上海化学试剂公司), 对氨基苯硫酚(PATP,美国Sigma公司,90%,使用前未经进一步纯化), 无水乙醇、丙酮、甲苯等分析纯试剂均为上海振兴化工一厂产品.

2.2 实验过程

2.2.1 Au膜电极的预处理

利用射频溅射技术在新鲜剥离的云母片上依次溅射厚度约为10 nm的Ti和200 nm的Au薄膜,其中Ti层主要起粘附作用,以增强Au在基底上的附着力.在使用前先用甲苯浸泡过夜,再依次用丙酮、乙醇和三次去离子水淋洗后用氮气吹干.

2.2.2 PATP分子修饰的Au膜电极(PATP/Au)的制备

PATP/Au修饰电极的制备采用本课题组常用的自组装方法: 组装前用大量的三次去离子水和无水乙醇淋洗金膜电极,用氮气吹干后立即将干净的金膜电极浸泡于10 mmol·L⁻¹的PATP乙醇溶液中12 h以上,在金表面形成自组装单分子层.取出后用无水乙醇淋洗,再用氮气吹干待用,详细制备过程和表征参见本课题组先前报道.²⁴⁻²⁶

2.2.3 CdS纳米薄膜的电化学制备

实验采用两电极系统,以Au、PATP/Au为工作电极,铂片为辅助电极,以电流脉冲法制备CdS纳米薄膜.电解液为0.055 mol·L⁻¹氯化镉(CdCl₂)和0.19 mol·L⁻¹单质硫的二甲亚砜(DMSO)溶液,沉积温度控制在100 °C.调节脉冲宽度0.3–1.0 s;脉冲电流幅度1–3 mA·cm⁻²;脉冲时间 t_{on} 与弛豫时间 t_{off} 的比值为1/10;脉冲数为10.

3 结果与讨论

3.1 PATP/Au 上 CdS 纳米薄膜的电化学沉积

3.1.1 裸 Au 和 PATP/Au 上电沉积 CdS 纳米薄膜的形貌表征

图 1 为分别在裸 Au 和 PATP/Au 两种基底上运用电流脉冲法得到的 CdS 纳米薄膜的扫描电镜图。比较图 1(a) 和 1(b) 可以看出, 两种基底上沉积的 CdS 形貌存在明显差异。在裸 Au 基底上得到的 CdS 纳米薄膜呈粒状分布, 微粒的尺寸从几个纳米到十几个纳米不等; 而同样电沉积条件下, 在 PATP/Au 基底上得到的 CdS 纳米微粒尺寸较大, 排列有所不同, CdS 纳米微粒呈棒状分布, 棒的直径约 50 nm, 棒长约 300 nm。

3.1.2 PATP/Au 上电沉积 CdS 纳米薄膜的结构表征

图 2 中的两谱线分别为使用脉冲法在 PATP/Au 基底上电沉积得到 CdS 微粒膜和 PATP/Au 基底膜

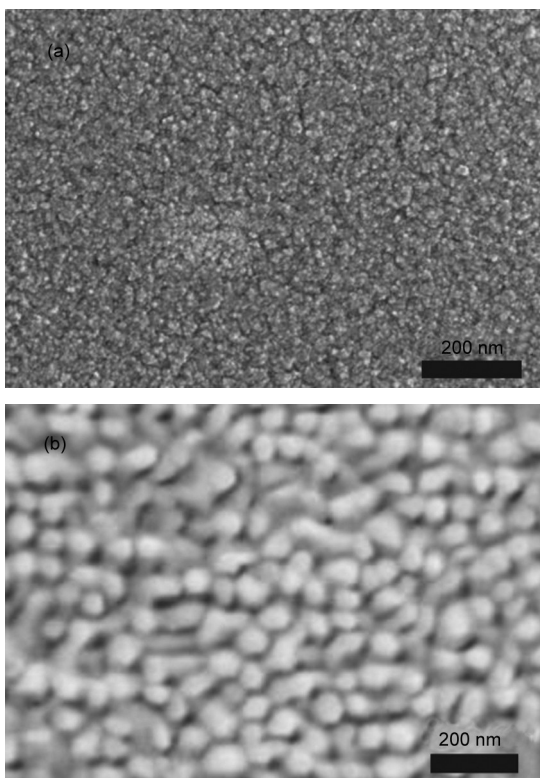


图 1 电流脉冲法在裸 Au (a) 和 PATP/Au 基底 (b) 上沉积的 CdS 纳米薄膜的扫描电镜 (SEM) 图

Fig.1 Scanning electron microscope (SEM) images of CdS nanostructured films by a pulsed current electrochemical method on bare Au (a) and PATP/Au (b) substrates

$\Delta t=0.3$ s, $n=10$, $i=2.5$ mA \cdot cm $^{-2}$; Δt : pulse width, n : pulse number, i : pulse amplitude. PATP/Au: *p*-aminothiophenol self-assembled monolayer modified gold electrode

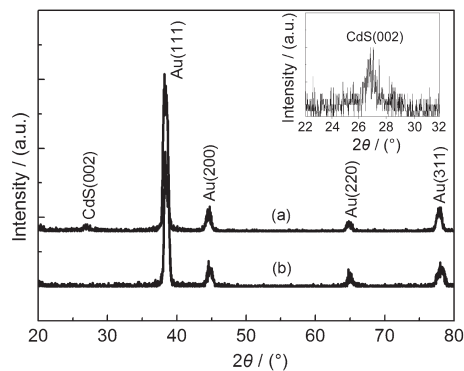


图 2 CdS/PATP/Au (a) 和 PATP/Au (b) 薄膜的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of CdS/PATP/Au (a) and PATP/Au (b) films

The inset is the enlarged drawing of pattern (a).

的 X 射线衍射谱。图 2(a) 和 2(b) 中均有四个 2θ 分别为 38.2° 、 44.6° 、 65.0° 和 77.6° 的衍射峰, 为基底 Au 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面衍射峰。在 PATP/Au 基底上电沉积一层 CdS 微粒膜后在 26.8° 处观察到一个新的衍射峰 (谱线 (a)), 此衍射峰的位置与 CdS 的六方纤锌矿型的 JCPDS 标准卡片 (41-1049) 的 (002) 晶面的衍射峰位置相符。没有观察到 CdS 的其他晶面衍射峰, 可能因为强度太弱被强的基底衍射峰掩盖。此结果说明利用文中所述方法制备的 CdS 在 PATP/Au 基底上沿 *c*-轴择优生长。这是由于 *c*-面的表面能最小, 当晶粒生长速度足够快时, 纤锌矿的六方晶粒趋向于沿 *c*-轴取向生长。²⁷ 这与图 1(b) 中观察到的纳米 CdS 呈垂直于基底的棒状结构相一致。

3.2 脉冲宽度对 CdS 纳米薄膜形貌的影响

在脉冲电沉积中, 脉冲参数往往对晶粒的生长方向、尺寸和均一性等有影响。¹⁹ 图 3 为不同脉冲宽度下, PATP/Au 基底上电沉积得到的 CdS 纳米薄膜的 SEM 图。由图可以看出, 在其他条件相同的情况下, 脉冲宽度不同, 得到的 CdS 纳米微粒的直径和长度都有明显的不同。由插图可以看到脉冲宽度越小, 晶粒生长方向越有序; 随着脉冲宽度增大, 直径变大, 长度显著增长, 某些微粒之间会发生交联且稍有倾斜生长, 其均一性降低。因此, 两张 SEM 图上观察到的 CdS 纳米薄膜的形貌明显不同。在本实验条件下, 脉冲宽度为 0.3 s 时得到的纳米微粒均一性相对较好。

3.3 脉冲幅度对 CdS 纳米薄膜形貌的影响

图 4 是采用电流脉冲法以不同的脉冲幅度 (电流密度) 在 PATP/Au 基底上沉积得到的 CdS 纳米薄膜的 SEM 图。由不同脉冲幅度的 SEM 图相比较可

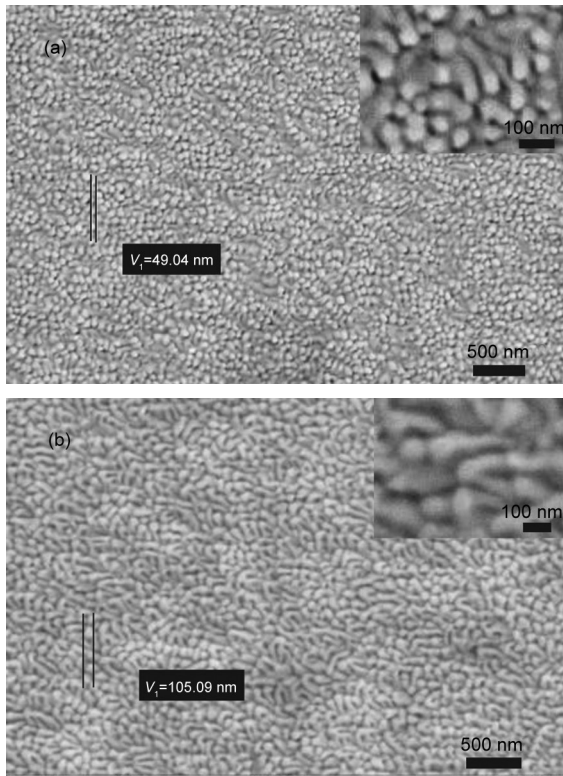


图3 PATP/Au 基底上不同脉冲宽度下沉积的 CdS 纳米薄膜的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of CdS nanostructured films on PATP/Au substrate obtained at different pulse widths

(a) $\Delta t=0.3$ s, $n=10$, $i=2$ mA·cm⁻²; (b) $\Delta t=1$ s, $n=10$, $i=2$ mA·cm⁻².
 V_t : typical particle size measured on the spot

可以看出,随着脉冲幅度的增大,CdS 纳米颗粒团聚体的尺寸也增大,对应于幅度为 1 mA·cm⁻² 时尺寸约为 38 nm (图 4(a)), 2 mA·cm⁻² 时约为 49 nm (图 4(b)), 3 mA·cm⁻² 时约为 65 nm (图 4(c)). 同时由 SEM 图还可以看出,随着脉冲幅度的增大,CdS 纳米颗粒的覆盖度随之增大,其均一性随之降低.

3.4 PATP/Au 上 CdS 纳米薄膜的电沉积生长机理

运用循环伏安法和计时电位法对 CdS 在 PATP/Au 电极上的电沉积生长机理进行了研究. 图 5 是 PATP/Au 电极分别在 DMSO 溶液、含有 0.055 mol·L⁻¹ CdCl₂ 的 DMSO 溶液和含有 0.190 mol·L⁻¹ 单质 S 的 DMSO 溶液中的循环伏安图. 由图可以看出,溶剂 DMSO 在此实验所选的电位范围内(-1.0 - 0.2 V)没有氧化还原反应(曲线 a). 而 PATP/Au 电极在 CdCl₂ 的 DMSO 溶液中会在 -0.5 和 0 V 附近分别出现不对称的还原峰和氧化峰,还原峰是由于 Cd²⁺ 还原成 Cd,氧化峰是其逆过程²⁸(曲线 b),分别对应于 Cd 单质的析出和溶出;含有单质 S 的 DMSO 溶液在

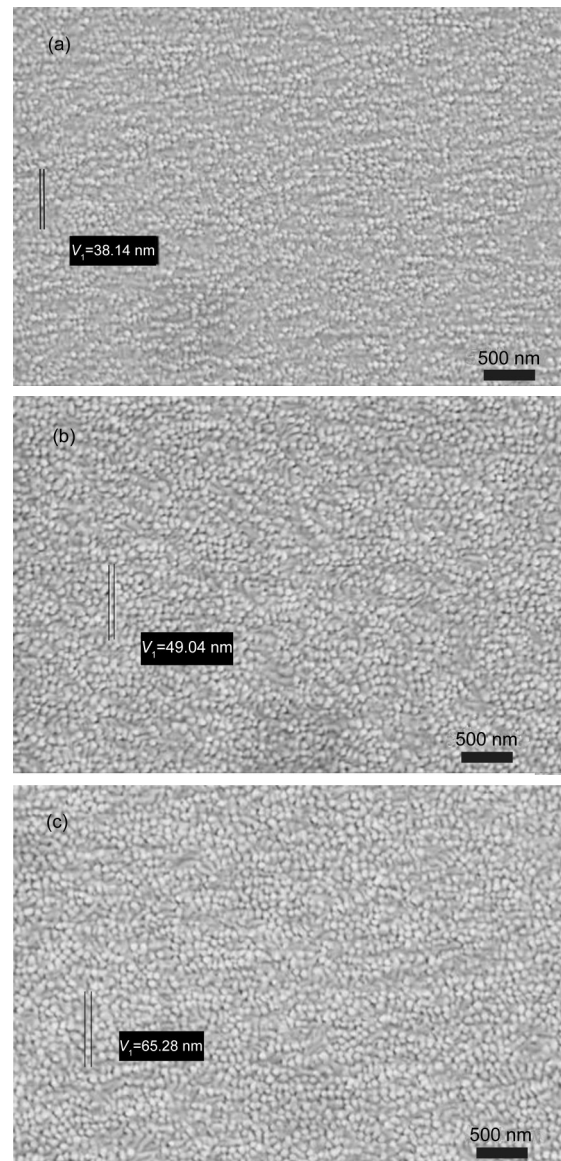


图4 PATP/Au 基底上不同脉冲幅度下沉积的 CdS 纳米薄膜的 SEM 图

Fig.4 SEM images of CdS nanostructured films on PATP/Au substrate obtained at different pulse amplitudes

(a) $\Delta t=0.3$ s, $n=10$, $i=1$ mA·cm⁻²; (b) $\Delta t=0.3$ s, $n=10$, $i=2$ mA·cm⁻²;
 (c) $\Delta t=0.3$ s, $n=10$, $i=3$ mA·cm⁻²

此电位区间没有氧化还原峰(曲线 c),但是当电位负于 -0.1 V 时阴极电流开始增大,对应于单质 S 向 S²⁻ 的还原.²⁹

图 6 是 PATP/Au 电极在含有 0.055 mol·L⁻¹ CdCl₂ 和 0.190 mol·L⁻¹ 单质 S 的 DMSO 溶液中不同电位下扫描多个循环的循环伏安图. 由图 6(a) 可以看出,当电位扫描范围在 +0.2 V 到 -0.7 V 时,多个循环的曲线基本相同,即在 -0.5 V 和 +0.1 V 附近分别出现不对称的还原峰和氧化峰,对比图 5 可知,它们

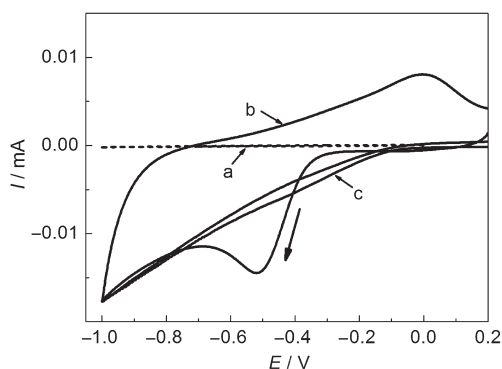


图5 PATP/Au 电极在不同溶液中的循环伏安曲线
Fig.5 Cyclic voltammograms of PATP/Au electrode in different solutions

(a) dimethyl sulfoxide (DMSO), (b) $0.055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CdCl}_2$ in DMSO solution, (c) $0.190 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ S}$ in DMSO solution. scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

分别对应于 Cd 单质的析出和溶出, 扫描几个循环后可看到电极表面有灰色的物质析出, 经 SEM 和能谱 (EDS) 图 (图 S1a 和 S1b (见补充材料)) 证实是金属 Cd 的电沉积. 而由图 6(b) 可以看出, 当电位扫描范围增大到 -1.5 V 时, 在第一个循环中仍然会在 -0.5 V 附近出现 Cd^{2+} 的还原峰, 而当电位负于 -0.9 V 后, 阴极电流急剧增大, 且在阳极极化过程中并没有发现明显的对应于 Cd 转化成 Cd^{2+} 的氧化峰, 说明电位负于 -0.9 V 时阴极电流的急剧增大来源于 S 在 PATP/Au 电极表面还原为 S^{2-} , 并且与溶液中的 Cd^{2+} 结合为 CdS, 沉积在电极表面, 将生成的 Cd 单质覆盖. 同时, 从 CV 曲线中的第一个循环可以看到一个明显的电流环 (图 6(b) 插图), 标示着电沉积过程的成核过程. 从第二循环开始, -0.5 V 附近的还原峰不再出现, 但 -1.0 V 附近的阴极电流仍然很大, 对应于 S 被还原为 S^{2-} , 同时可以看见电极表面明显有淡黄色的物质生成, 表明有 CdS 生成. 由此可知, 由于 CdS 在 PATP/Au 电极表面的成核过电位较大, 所以 CdS 在 PATP/Au 电极表面的沉积过程为: 首先是 Cd^{2+} 在电极表面被还原为单质 Cd, 而后是 CdS 的电沉积. CdS 纳米微粒在 PATP/Au 电极表面的电化学沉积机理可由如下方程式表示:

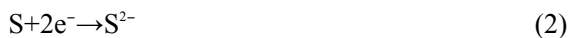


图 7 为采用计时电位法在 PATP/Au 基底上沉积纳米 CdS 薄膜过程中的电位-时间关系曲线. 在实验初期电位较快的变负, 源于一部分电量被用于对双电层充电, 时间很短只有 0.15 s ; 在随后的时间

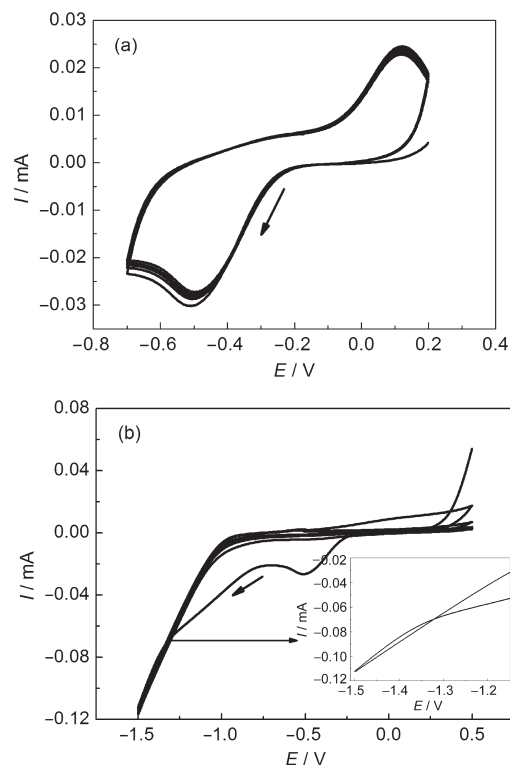


图6 PATP/Au 电极在含有 $0.055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CdCl}_2 + 0.190 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ S}$ 的 DMSO 溶液中的循环伏安图

Fig.6 Cyclic voltammograms of PATP/Au electrode in DMSO solution containing $0.055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CdCl}_2 + 0.190 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ S}$

(a) $+0.2 - -0.7 \text{ V}$; (b) $+0.5 - -1.5 \text{ V}$. scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. The inset is the enlarged drawing of (b).

里, 电位的极化则大部分来源于电沉积电流, 外推得到电沉积开始时, 极化电位为 -0.8 V . 随着电沉积的进行, 由于浓差极化和 CdS 在电极表面的厚度逐渐增加使电极的导电性降低, 从而使电位缓慢地变

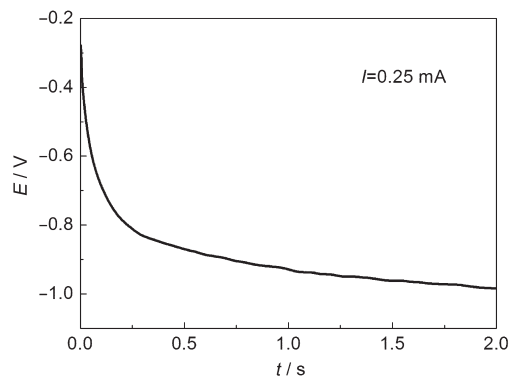


图7 PATP/Au 电极在含有 $0.055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CdCl}_2 + 0.190 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ S}$ 的 DMSO 溶液中的电位-时间关系曲线

Fig.7 Potential-time curve of PATP/Au electrode in DMSO solution containing $0.055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CdCl}_2 + 0.190 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ S}$

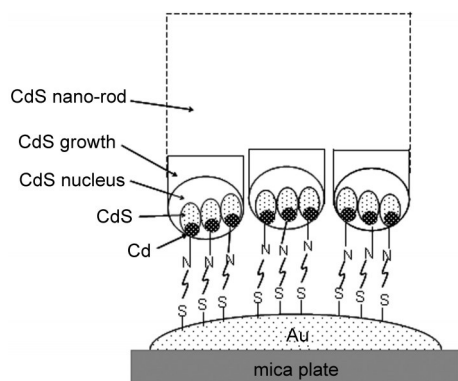


图8 PATP/Au基底上CdS纳米棒的成核、生长和聚集示意图

Fig.8 Nucleation, growth, and agglomeration of CdS nanorods on PATP/Au substrate

负. 从图的分析中可知, 金属Cd的析出只需要电位极化到 -0.5 V, 所以计时电位法的结果也表明恒电流沉积CdS的过程同样应是先在电极表面沉积Cd原子, 然后才是CdS的沉积. Cd^{2+} 与电极表面的相互作用会对CdS的电沉积有一定的影响, 因此, 分别以PATP/Au膜和Au膜为基底电沉积CdS时, 由于溶液中 Cd^{2+} 与基底的相互作用不同, 导致了不同基底上生长的CdS纳米薄膜表面形貌不同, 如图1(a, b)所示.

自组装在Au膜上的PATP分子具有双功能基团氨基($-NH_2$)和巯基($-SH$), 其中 $-SH$ 可以通过形成 $Au-S$ 键直接在Au表面形成均匀的单层分子膜,³⁰而 $-NH_2$ 可以同溶液中的 Cd^{2+} 相互作用, 在CdS纳米微粒的形貌控制方面起着重要的作用.²²我们认为在PATP/Au基底生长的CdS形貌出现差异的主要原因可能是: 在沉积过程中电子的传递通过Au表面的PATP分子链进行, PATP分子在表面的垂直有序排布有利于CdS沿着c轴生长, 这样就容易得到棒状结构. 采用溅射方法得到的Au膜中Au颗粒(可近似看作半扁椭球型)的直径约为50 nm(图S2(见补充材料)), 对照图1(b)可以看出CdS纳米棒的直径跟Au颗粒的直径相近, 我们认为CdS纳米棒应为Au颗粒上若干个CdS纳米晶的聚集体, 聚集体的大小(直径)应与基底Au颗粒的尺寸有关. 因此, 我们提出了CdS在PATP/Au基底表面的电沉积生长过程(如图8所示), 首先生成的Cd金属与基底表面的PATP单分子层相连, 继而CdS分子生长在Cd金属上, 数个CdS分子聚集形成一个CdS晶核, 然后沿垂直于基底的方向生长为CdS纳米晶, 这些纳米晶聚

集在一起形成图1(b)上所观察看到的CdS纳米棒.

4 结论

在Au膜基底上自组装PATP单层, 进而在电化学生成过程中调节不同的脉冲宽度和幅度对CdS纳米薄膜的形貌进行调控. 在PATP/Au基底上得到了与裸Au膜上不同的CdS纳米微粒排列, CdS纳米颗粒呈棒状分布, 此纳米棒的直径约为50 nm, 棒长约300 nm. 电流脉冲宽度增大, 直径变大, 长度显著增长, 有序性降低; 脉冲幅度增大, CdS纳米颗粒团聚体的尺寸增大, 且纳米颗粒的覆盖度也随之增大. 同时, 根据在PATP/Au基底上CdS纳米结构的电化学生长过程的分析, 提出CdS在PATP/Au电极表面的沉积过程应为: 首先是 Cd^{2+} 在电极表面还原为单质Cd, 而后是CdS的电沉积. 而基底上自组装的PATP分子中的 $-NH_2$ 与 Cd^{2+} 相互作用, 电子的传递通过表面的PATP分子链进行, 获c-轴取向更优的CdS纳米棒.

Supporting Information: available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- (1) Barrelet, C. J.; Greytak, A. B.; Lieber, C. M. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1981.
- (2) Schlamp, M. C.; Peng, X. G.; Alivisatos, A. P. *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 5837.
- (3) Hirai, T.; Suzuki, K.; Komasa, I. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *244*, 262.
- (4) Cui, H. N.; Xi, S. Q. *Thin Solid Films* **1996**, *288*, 325.
- (5) Pan, A. L.; Liu, R. B.; Yang, Q.; Zhu, Y. C.; Yang, G. Z.; Zou, B. S.; Chen, K. Q. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24268.
- (6) Zhai, T. Y.; Fang, X. S.; Bando, Y.; Liao, Q.; Xu, X. J.; Zeng, H. B.; Ma, Y.; Yao, J. N.; Golberg, D. *ACS Nano* **2009**, *3*, 949.
- (7) Cheng, Y.; Wang, Y. S.; Bao, F.; Chen, D. Q. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9448.
- (8) Liang, Y. Q.; Zhen, C. G.; Zou, D. C.; Xu, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16338.
- (9) Wang, C. Z.; E, Y. F.; Fan, L. Z.; Wang, Z. H.; Liu, H. B.; Li, Y. L.; Yang, S. H.; Lin, Y. L. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3677.
- (10) Gao, T.; Wang, T. H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20045.
- (11) Hernandez-Contreras, H.; Mejía-García, C.; Contreras-Puente, G. *Thin Solid Films* **2004**, *451-452*, 203.
- (12) Singh, V.; Singh, B. P.; Sharma, T. P.; Tyagi, R. C. *Opt. Mater.* **2002**, *20*, 171.
- (13) Uda, H.; Yonezawa, H.; Ohtsubo, Y.; Kosaka, M.; Sonomura, H.

- Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, 75, 219.
- (14) Yu, S. H.; Wu, Y. S.; Yang, J.; Han, Z. H.; Xie, Y.; Qian, Y. T.; Liu, X. M. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2309.
- (15) Romeo, N.; Bosio, A.; Tedeschi, R.; Canevari, V. *Mater. Chem. Phys.* **2000**, 66, 201.
- (16) Zhang, Q. B.; Feng, Z. F.; Han, N. N.; Lin, L. L.; Zhou, J. Z.; Lin, Z. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26, 2927. [张桥保, 冯增芳, 韩楠楠, 林玲玲, 周剑章, 林仲华. 物理化学学报, **2010**, 26, 2927.]
- (17) Cao, W. L.; Zhang, K. H.; Zhang, J. C. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2002**, 18, 997. [曹维良, 张凯华, 张敬畅. 无机化学学报, **2002**, 18, 997.]
- (18) Xi, Y. Y.; Zhou, J. Z.; Zhang, Y.; Dong, P.; Cai, C. D.; Huang, H. G.; Lin, Z. H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2004**, 25, 2322. [席燕燕, 周剑章, 张彦, 董平, 蔡成东, 黄怀国, 林仲华. 高等学校化学学报, **2004**, 25, 2322.]
- (19) Karami, H.; Kaboli, A. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2010**, 5, 706.
- (20) Lade, S. J.; Lokhande, C. D. *Mater. Chem. Phys.* **1997**, 49, 160.
- (21) Kadrgan, F.; Mao, D. L.; Song, W. J.; Ohno, T.; McCandless, B. *Turk. J. Chem.* **2000**, 24, 21.
- (22) Zhang, X. J.; Zhao, Q. R.; Tian, Y. P.; Xie, Y. *Cryst. Growth Des.* **2004**, 4, 355.
- (23) Huang, H. G.; Xi, Y. Y.; Zheng, Z. X.; Yan, J. W.; Zhou, J. Z.; Wu, L. L.; Lin, Z. H. *Electrochemistry* **2001**, 8, 195. [黄怀国, 席燕燕, 郑志新, 颜佳伟, 周剑章, 吴玲玲, 林仲华. 电化学, **2001**, 8, 195.]
- (24) Zhang, H. P.; Luo, J.; Huang, H. G.; Wu, L. L.; Lin, Z. H. *Chem. J. Chin. Univ.* **1999**, 20, 624. [张红平, 罗谨, 黄怀国, 吴玲玲, 林仲华. 高等学校化学学报, **1999**, 20, 624.]
- (25) Luo, J.; Zhang, H. P.; Huang, H. G.; Wu, L. L.; Lin, Z. H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, 337, 157.
- (26) Huang, H. G.; Zheng, Z. X.; Luo, J.; Zhang, H. P.; Wu, L. L.; Lin, Z. H. *Synth. Met.* **2001**, 123, 321.
- (27) Routkevitch, D.; Bigioni, T.; Moskovits, M.; Xu, J. M. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 14037.
- (28) Bicer, M.; Aydin, A. O.; Sisman, I. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 3749.
- (29) Baranski, A. S.; Fawcett, W. R. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, 2509.
- (30) Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4483.