

DETERMINATION OF ELECTROACTIVE SURFACE AREA OF NANO POROUS SILICON ELECTRODE BY CYCLIC VOLTAMMETRY

Nguyen Truong Giang

University of Transport and Communications

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 06/10/2022 Revised: 04/11/2022 Published: 07/11/2022	Currently, nano-porous silicon (NP-Si) structures have been interestingly researched in many fields related to photo-electrochemical catalysis (PEC). Therefore, determination of electroactive surface area (ESA) for the NP-Si structures has an important role in determining approaches in material structures selection and its catalytic effects. In this work, the ESA of NP-Si electrode was determined by cyclic voltammetry (CV). The NP-Si electrode was fabricated by using an electrochemical-etching process of Si wafer (<i>n</i>-type) in HF acid solution. The NP-Si electrode was performed by cycling the potential in range of 0 ÷ 200 mV (vs Ag/AgCl reference potential) in H₂SO₄ solution (0.1 M) for the ESA determination under the principle based on surface capacitance characteristic of the NP-Si via a linear dependence of electric current on scanning rates of the CV curves. The nano-porous Si electrode was examined for surface state stability by immersion in H₂O₂ solution. The ESA value of the NP-Si electrode was determined to be approximate 150 cm² per a graphic surface area of 1 cm².
KEYWORDS	
Nano-porous silicon (NP-Si)	
Electroactive surface area (ESA)	
Cyclic voltammetry (CV)	
Surface capacitance	
Double layer region	

XÁC ĐỊNH DIỆN TÍCH BỀ MẶT TƯƠNG TÁC ĐIỆN HÓA CỦA ĐIỆN CỰC NANO XÓP SILIC BẰNG QUÉT THỂ TUẦN HOÀN

Nguyễn Trường Giang

Trường Đại học Giao thông Vận tải

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 06/10/2022 Ngày hoàn thiện: 04/11/2022 Ngày đăng: 07/11/2022	Các cấu trúc nano xốp dựa trên silic (NP-Si) hiện được quan tâm nghiên cứu trong nhiều lĩnh vực liên quan đến quang điện hóa xúc tác (PEC). Vì vậy, xác định diện tích bề mặt tương tác điện hóa (ESA) của các cấu trúc nano Si này có vai trò quan trọng trong lựa chọn cấu trúc vật liệu và đánh giá hiệu quả xúc tác của chúng. Trong công trình này, ESA của điện cực nano xốp silic (NP-Si) được xác định bằng phương pháp quét thể tuần hoàn (CV). Điện cực nano xốp Si được chế tạo trên đế Si (loại <i>n</i>) bằng kỹ thuật ăn mòn điện hóa trong dung dịch axit HF. Điện cực NP-Si được quét CV trong dung dịch axit H₂SO₄ (0,1 M) trong vùng điện thế 0 ÷ 200 mV (so với điện cực chuẩn Ag/AgCl) cho xác định ESA dựa trên đặc tính điện dung của bề mặt NP-Si thông qua sự phụ thuộc tuyến tính của cường độ dòng điện hóa vào tốc độ quét của các đường CV. Điện cực nano xốp Si cũng được nghiên cứu tính ổn định bề mặt bằng kỹ thuật ngâm trong dung dịch H₂O₂. Giá trị ESA của điện cực NP-Si ở trạng thái ổn định được xác định là cỡ 150 cm² trên 1 cm² diện tích hình học bề mặt.
TỪ KHÓA	
Nano xốp silic (NP-Si)	
Diện tích bề mặt tương tác điện hóa (ESA)	
Quét thể tuần hoàn (CV)	
Điện dung bề mặt	
Vùng điện tích kép	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.6602>

Email: ntgiang@utc.edu.vn

<http://jst.tnu.edu.vn>

158

Email: jst@tnu.edu.vn

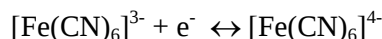
1. Giới thiệu

Ngày nay, các vấn đề ô nhiễm môi trường (nước, đất và không khí) đang là mối quan tâm lớn trên toàn thế giới. Song song với các giải pháp kiểm soát nghiêm ngặt về quản lý chất thải ra môi trường thì việc sử dụng kỹ thuật xử lý môi trường một cách hiệu quả đang là vấn đề cấp bách [1], [2]. Để thực hiện điều này, nhiều nỗ lực nghiên cứu đã được thực hiện bằng các cách tiếp cận khác nhau như hấp phụ, màng lọc nano, ozon hóa, và kỹ thuật oxy hóa tiên tiến (AOPs),...[1]-[3]. Trong đó, AOPs là phương pháp hướng đến sử dụng các nguồn năng lượng sạch (năng lượng từ mặt trời) hứa hẹn đem đến hiệu quả xử lý và lợi ích kinh tế. Sử dụng nguồn năng lượng sạch từ mặt trời đang là hướng lựa chọn nghiên cứu hàng đầu trên thế giới. Một trong đó là sử dụng năng lượng từ mặt trời cho lĩnh vực quang xúc tác (PC) và quang xúc tác điện hóa (PEC), như xử lý chất gây ô nhiễm [2], tách hydro từ nước [4] hay chuyển hóa khí CO₂ thành khí nhiên liệu [5], hiện được quan tâm nghiên cứu hơn bao giờ hết. PEC dựa trên hiệu ứng khi vật liệu xúc tác được chiếu sáng sẽ tạo ra sự hình thành cặp điện tử - lỗ trống quang sinh (e^-/h^+) [6], các hạt điện tích này tham gia trực tiếp vào các phản ứng oxy hóa khử trong quá trình xúc tác. Khi có thêm một điện thế ngoài áp vào (tác động của kỹ thuật điện hóa) làm tăng hiệu quả phân tách và giảm tái hợp của các điện tử - lỗ trống quang sinh, từ đó tăng cường rất nhiều trong hiệu quả xúc tác [7].

Silic (Si) là vật liệu phổ biến và truyền thống đã được nghiên cứu và ứng dụng trong công nghiệp linh kiện bán dẫn. Nó có những tính chất ưu việt như dải nhiệt độ làm việc rộng, định hướng tinh thể cao, ổn định và không độc, nguồn nguyên liệu dồi dào, chi phí sản xuất thấp. Si cũng là một trong những vật liệu được nghiên cứu cho PEC bởi có vùng cấm hẹp (cỡ 1,2 eV), sẽ có hiệu suất hấp phụ ánh sáng cao phù hợp cho thu phổ năng lượng mặt trời, và nó cũng có thể dễ dàng thay đổi độ dẫn điện bằng việc pha tạp sẽ làm tăng hiệu quả sử dụng [8]. Ngoài ra, ở các hình thái khác nhau, cấu trúc nano của Si (màng, hạt, thanh hoặc dây) có thể xuất hiện thêm nhiều tính chất vật lý và hóa học mới [9]. Vật liệu nền Si cấu trúc nano được kết hợp hay tổ hợp với một số chất bán dẫn khác cũng được nghiên cứu cho tăng cường hiệu quả quang xúc tác, ví dụ để phân hủy thuốc nhuộm hữu cơ và các chất ô nhiễm độc hại [10], [11]. Chế tạo ra các cấu trúc nano Si là khá dễ dàng, điển hình như dây nano Si thường được chế tạo bằng phương pháp ăn mòn hóa học với sự trợ giúp của kim loại [12], [13], trong khi đó các cấu trúc rỗng xốp thường lựa chọn phương pháp ăn mòn điện hóa [14], [15], hay một số phương pháp hóa học [16] – [18]. Với những ưu điểm này, hướng nghiên cứu về vật liệu xúc tác nền Si cấu trúc nano đầy sôi động và có tính thời sự khi mở ra khả năng kết hợp được nhiều loại vật liệu quang xúc tác vào vật liệu nền Si nano xốp.

Để đánh giá và so sánh hiệu quả trong xúc tác, diện tích bề mặt riêng hay diện tích tương tác điện hóa của vật liệu cấu trúc nano cần được xác định. Thực tế, có khá nhiều công trình nghiên cứu để tính diện tích bề mặt riêng của một vật liệu với cấu trúc micro/nano. Ví dụ điển hình, nhóm nghiên cứu của Erik [19] đã thực hiện việc xác định diện tích bề mặt riêng của các điện cực kim loại Au và Pt cấu trúc nano xốp, gồm:

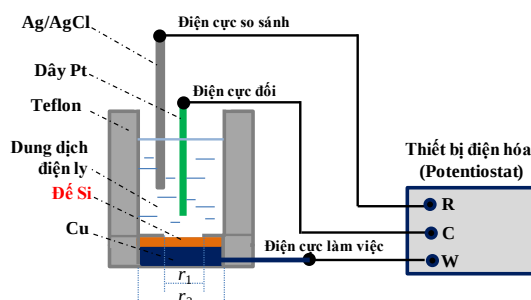
1. Tính toán từ ảnh chụp bề mặt, sử dụng phần mềm ImageJ phân tích cho ảnh hiển vi điện quét - SEM và ảnh hiển vi lực nguyên tử - AFM.
2. Sử dụng kỹ thuật điện hóa từ đó tính diện tích bề mặt tương tác điện hóa:
 - Xác định điện dung của lớp oxit bề mặt (OF) của điện cực bằng cách thay đổi tốc độ quét CV cho các điện cực trong dung dịch H₂SO₄;
 - Xác định điện dung của lớp điện tích kép (DLC) tại bề mặt lớp vật liệu bằng đo tổng trở cho các điện cực trong dung dịch H₂SO₄, từ đó sử dụng kỹ thuật khớp hàm để tính toán các thành phần tổng trở;
 - Hấp phụ iốt (IA) trên bề mặt các điện cực sau đó xác định cường độ đỉnh oxy hóa /khử phụ thuộc tuyến tính vào tốc độ quét từ số liệu của các đường CV;
 - Xác định cường độ đỉnh oxy hóa/khử phụ thuộc tuyến tính vào tốc độ quét từ số liệu của các đường CV trong dung dịch muối sắt II/III (FE):



Đây là các cách tiếp cận điển hình cho xác định diện tích riêng bề mặt hay diện tích tương tác điện hóa của cấu trúc nano dựa trên các vật liệu như kim loại, oxit kim loại, nano các-bon, polymer dẫn,... Trong đó, sử dụng kỹ thuật điện hóa được cho là hiệu quả và chính xác hơn nhiều so với phân tích ảnh SEM hoặc AFM. Tuy vậy, đối với Si, việc tính diện tích bề mặt riêng của các cấu trúc vật liệu này hiện tại chỉ với số rất ít công trình đã được công bố. Ví dụ, năm 1994, Halimaoui có công bố về tính diện tích của cấu trúc xốp Si trên đế Si (loại *p*) thông qua xác định khối lượng mất từ quá trình ăn mòn trong HF [20]. Năm 2013, Safak và các cộng sự [21] có công bố về tính diện tích bề mặt riêng của silic xốp dựa trên phân tích và tính toán từ ảnh AFM. Sự hạn chế về các công trình công bố liên quan đến tính diện tích bề mặt riêng của vật liệu Si cấu trúc nano có thể là do Si khối (đề Si) sau khi được ăn mòn sẽ tạo cấu trúc bề mặt với thành phần phức tạp (các dạng như oxit, hydro-oxit hay vô định hình). Vì vậy, công trình này thực hiện xác định diện tích tương tác điện hóa của điện cực Si nano xốp bằng phương pháp quét CV trong dịch H_2SO_4 . Việc ngâm tuần hoàn theo thời gian cho điện cực nano xốp Si trong dung dịch H_2O_2 tạo ra sự ổn định các trạng thái vi cấu trúc bề mặt, từ đó có thể tính toán diện tích *ESA* được chính xác.

2. Thực nghiệm

Đề Si của hãng Wacker, Đức (loại *n*, định hướng tinh thể (100), độ dẫn điện $0,004 \div 0,01 \Omega.\text{cm}$) được sử dụng để tạo điện cực nano xốp bằng kỹ thuật ăn mòn điện hóa. Một hệ thiết bị điện hóa (cấu trúc như minh họa trên Hình 1) được xây dựng cho ăn mòn đề Si và khảo sát diện tích tương tác điện hóa *ESA*. Nó gồm một bình Teflon hình trụ rỗng làm buồng chứa dung dịch điện ly (đường kính $r_2 = 2 \text{ cm}$ và cao 5 cm) để chứa dung dịch điện ly; đế của buồng Teflon có cực kim loại (Cu) ghép nối với mặt sau của đế Si bằng lớp keo Ag dẫn điện để tạo thành điện cực làm việc; mặt trước của đế Si (hình tròn đường kính $r_1 = 1 \text{ cm}$) được tiếp xúc trực tiếp với dung dịch điện ly trong buồng Teflon; điện cực Ag/AgCl được sử dụng cho điện cực so sánh; dây Pt (đường kính 0,5 mm) đặt chính giữa và đối xứng tâm trong buồng Teflon làm điện cực đối. Ba điện cực gồm điện cực so sánh (*Reference*), điện cực đối (*Counter*) và điện cực làm việc (*Working*) được ghép nối vào thiết bị điện hóa Potentiostat.



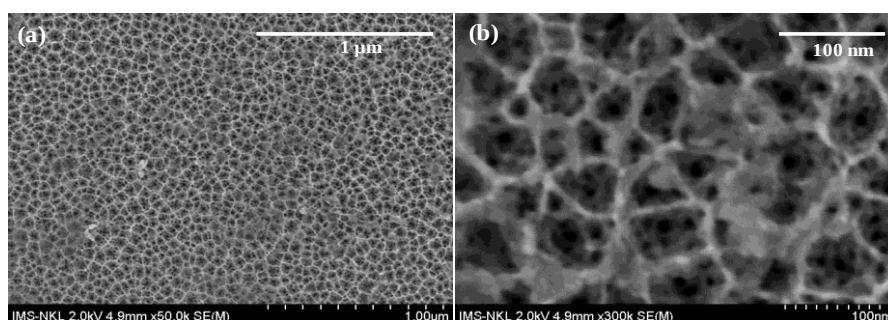
Hình 1. Minh họa hệ thiết bị cho ăn mòn đề Si và khảo sát diện tích tương tác điện hóa

Các hóa chất sử dụng trong cho nghiên cứu đều có xuất xứ Trung Quốc với độ sạch phân tích, gồm axit HF, axit H_2SO_4 , dung dịch H_2O_2 , cồn $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ và nước cất. Để ăn mòn Si, hỗn hợp dung dịch được tạo bằng cách pha axit HF với $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ trong nước cất để tạo thành dung dịch HF (16% khối lượng) và dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (50% khối lượng). Trộn hai dung dịch HF và $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ theo tỉ lệ thể tích 1:2 để cho vào buồng phản ứng Teflon. Quá trình ăn mòn Si được thực hiện ở điều kiện là đặt cực Si áp thế dương, mật độ dòng điện đặt là 500 mA/cm^2 (tính trên phần diện tích bề mặt đế Si tiếp xúc với dung dịch ăn mòn) và thời gian ăn mòn thực hiện trong 60 phút. Hình thái cấu trúc bề mặt của điện cực Si sau khi ăn mòn được khảo sát qua kính hiển vi điện tử quét (SEM, HITACHI S-4800).

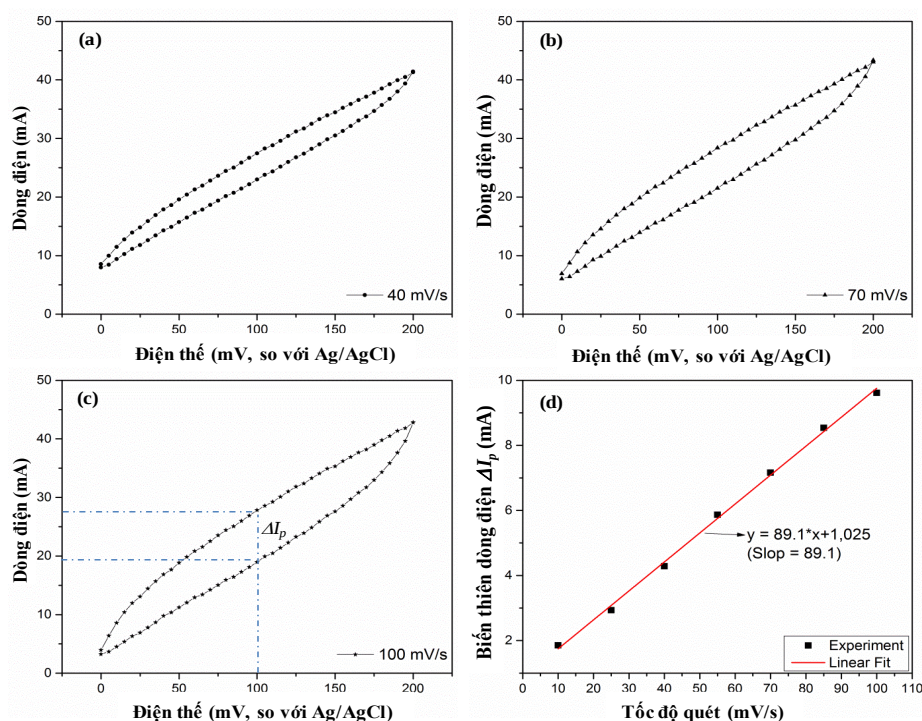
Để đo diện tích tương tác điện hóa (ESA) của đế nano xốp Si, chúng tôi đã sử dụng phương pháp quét thế tuần hoàn CV. Ở đó, một hệ điện hóa (với cấu trúc như thể hiện trên Hình 1) được thực hiện quét thế tuần hoàn cho cấu hình ba điện cực trong dung dịch điện ly là H_2SO_4 (nồng độ 0,1 M), vùng thế quét $0 \div 200$ mV, bước thế thay đổi 5 mV và tốc độ quét thay đổi trong vùng $10 \div 100$ mV/s.

3. Kết quả và thảo luận

Đế Si sau quá trình ăn mòn được chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) cho phân tích cấu trúc bề mặt. Hình 2 minh họa kết quả ảnh SEM độ phóng đại thấp (Hình 2a) và độ phóng đại cao (Hình 2b) của bề mặt đế nano xốp Si. Cấu trúc này cho thấy đế Si sau ăn mòn có dạng hình thái cấu trúc nano rỗng xốp kiểu tổ ong và thể hiện tính đồng đều cao. Đây là cấu trúc hình thái khá tương đồng khi so sánh với các kết quả nghiên cứu trước đã công bố về nano Si bằng ăn mòn điện hóa, ví dụ điển hình như trong công trình của Norhafizah và đồng nghiệp [22].



Hình 2. Ảnh SEM với độ phóng đại thấp (a) và độ phóng đại cao (b) của bề mặt đế Si sau khi được ăn mòn tạo ra cấu trúc nano xốp

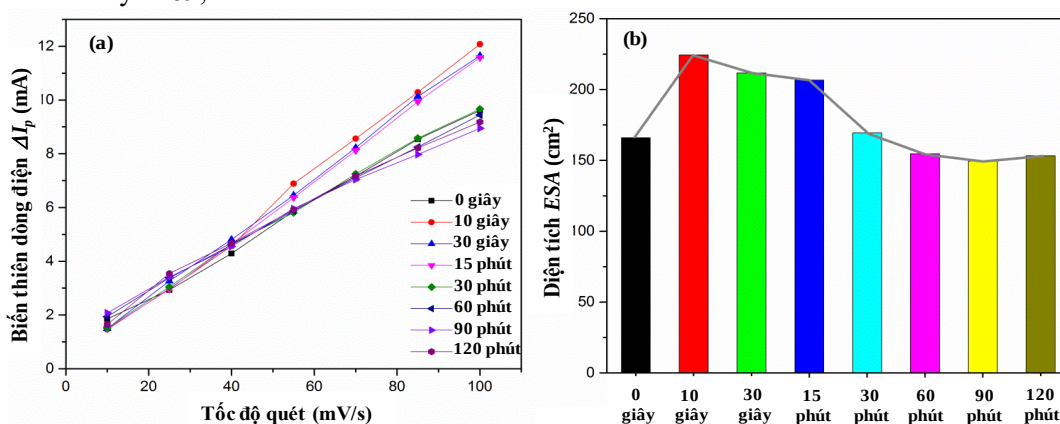


Hình 3. Các đường CV điển hình của mẫu nano xốp Si khi được quét ở các tốc độ 40 mV/s (a), 70 mV/s (b), và 100 mV/s (c); và dòng điện hóa ΔI_p phụ thuộc tuyến tính vào tốc độ quét (d)

Diện tích tương tác điện hóa (ESA) của mẫu nano xốp Si được xác định khi sử dụng quét thế điện hóa tuần hoàn CV trong dung dịch H_2SO_4 (nồng độ 0,1 M). Quá trình quét thế tuần hoàn này để xác định điện dung của lớp điện tích kép thông qua độ dốc của đường tuyến tính của dòng điện hóa phụ thuộc vào tốc độ quét [23]. Chi tiết, quét thế tuần hoàn CV được thực hiện bằng cách thay đổi điện thế (được so sánh với thế chuẩn của điện cực Ag/AgCl) đặt vào điện cực làm việc (Working) và điện cực đối (Counter) tuần hoàn theo hai chiều tăng từ 0 mV đến 200 mV sau đó theo chiều giảm từ 200 mV về 0 mV để hoàn thành một chu kỳ quét thế tuần hoàn. Hình 3a-c minh họa các kết quả điển hình về đường CV theo tốc độ quét là 40, 70 và 100 mV/s trong dung dịch H_2SO_4 0,1 M của mẫu điện cực nano xốp Si sau khi vừa chế tạo (mẫu chưa ngâm trong dung dịch H_2O_2). Kết quả này cho thấy đường CV nở rộng ra theo sự tăng của tốc độ quét. Diện tích tương tác điện hóa (ESA) được tính theo công thức [23]:

$$ESA = \frac{C_{dl}}{C_s}$$

với C_{dl} là điện dung của lớp điện tích kép bằng với chính là độ dốc (Slope) của biến thiên dòng điện hóa (ΔI_p) phụ thuộc vào tốc độ quét CV; C_s là điện dung riêng tính cho dung dịch điện ly sử dụng (với dung dịch H_2SO_4 0,1 M giá trị C_s vào cỡ $35 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [23], [24]). Trong công trình này, biến thiên dòng điện hóa ΔI_p được lấy tại giá trị tương ứng với điện thế tại 100 mV (Hình 3c). Hình 3d minh họa điển hình sự thuộc tuyến tính của biến thiên dòng điện hóa ΔI_p theo tốc độ quét (cho mẫu điện cực nano xốp Si chưa ngâm trong H_2O_2) và giá trị độ dốc (Slope) của đường tuyến tính này là 89,1.



Hình 4. Dòng điện hóa ΔI_p phụ thuộc vào tốc độ quét CV (a) và độ dốc được tính toán (b) cho mẫu nano xốp Si với các thời gian ngâm trong H_2O_2

Từ thực nghiệm, chúng tôi nhận thấy rằng đường đặc trưng CV cho đế Si ngay sau khi được ăn mòn thể hiện tính không ổn định trong các đường CV. Đặc tính này có thể là do Si sau khi ăn mòn trong HF tạo ra vi cấu trúc với trạng thái không ổn định. Vì vậy, một kỹ thuật được áp dụng là ngâm đế nano xốp Si trong dung dịch H_2O_2 (nồng độ 50% thể tích) theo thời gian sau mỗi lần quét thế tuần hoàn CV cho tính diện tích ESA, từ đó có thể đánh giá độ ổn định bề mặt của cấu trúc nano xốp Si qua sự ổn định thu được của ESA. Hình 4a thể hiện dòng điện hóa ΔI_p theo tốc độ quét sau mỗi lần ngâm mẫu điện cực nano xốp Si trong H_2O_2 với các khoảng thời gian lựa chọn là 10s, 30s, 15 phút, 30 phút, 60 phút, 90 phút và 120 phút. Các đường phụ thuộc này đều thể hiện đặc trưng tuyến tính. Từ các đường phụ thuộc tuyến tính này, độ dốc (Slope) được tính qua khớp hàm (Fit) bằng phần mềm Origin và kết quả được thể hiện như trên Hình 4b. Kết quả này cho thấy độ dốc đầu tiên tăng mạnh sau đó giảm dần về giá trị ổn định về giá trị cỡ 150 cm^2 (tính trên 1 cm^2 diện tích hình học bề mặt). Đặc trưng này minh chứng việc ngâm điện cực nano xốp Si trong H_2O_2 đã làm ổn định trạng thái vi cấu trúc bề mặt. Hiệu ứng này có thể được giải

thích mẫu NP-Si sau khi vừa mới được ăn mòn bề mặt có thể tồn trạng thái liên kết không định như Si-OH, Si-O, Si-H,... do đó khi ngâm trong dung dịch có tính oxy hóa mạnh (H_2O_2) sẽ có thể loại bỏ được các liên kết yếu này và hình thành lên liên kết bền vững hơn (Si-O-Si).

4. Kết luận

Công trình này đã thực hiện chế tạo điện cực nano xếp Si với hình thái cấu trúc dạng tổ ong bằng ăn mòn điện hóa trong dung dịch HF tại dòng điện 500 mA/cm^2 . Đường đặc trưng dòng điện hóa ΔI_p phụ thuộc tuyến tính vào tốc độ quét điện thế trong vùng $10 \div 100\text{ mV/s}$. Độ dốc được tính trong vùng thế quét CV từ $0 \div 200\text{ mV}$ được lựa chọn cho xác định điện dung lớp điện tích kép của bề mặt của điện cực nano xếp Si, từ đó diện tích tương tác điện hóa ESA của mẫu nghiên cứu đạt giá trị cỡ 150 cm^2 trên diện tích hình học của điện cực 1 cm^2 . Vì cấu trúc của đế nano xếp Si thể hiện sự được ổn định thông qua giá trị ESA đạt bão hòa sau lần ngâm mẫu ở 90 phút trong H_2O_2 . Đây là đặc trưng quan trọng để xác định quá trình thực nghiệm cho nghiên cứu điện cực trên cơ sở Si cấu trúc nano.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Giao thông vận tải (ĐH GTVT) trong đề tài mã số T2022-CB-001.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] W. Zhang, Z. Zhang, and A. Núñez-Delgado, "Gas, Water and Solid Waste Treatment Technology," *Processes*, vol. 9, 2021, Art. no. 1397, doi: 10.3390/pr9081397.
- [2] C.-S. Yuan, I.-R. Ie, J.-R. Zheng, C.-H. Hung, Z.-B. Lin, and C.-H. Shih, "A Review of Electrical Assisted Photocatalytic Technologies for the Treatment of Multi-Phase Pollutants," *Catalysts*, vol. 11, 2021, Art. no. 1332, doi: 10.3390/catal11111332.
- [3] Y. H. Yu, J. F. Su, Y. Shih, J. Wang, P. Y. Wang, and C. P. Huang, "Hazardous wastes treatment technologies," *Water Environment Research*, vol. 92, pp. 1833-1860, 2020.
- [4] N.-U.-A. Babar and K. S. Joya, "Spray-Coated Thin-Film Ni-Oxide Nanoflakes as Single Electrocatalysts for Oxygen Evolution and Hydrogen Generation from Water Splitting," *ACS Omega*, vol. 5, pp. 10641-10650, 2019.
- [5] J. Li, Y. Ye, L. Ye, F. Su, Z. Ma, J. Huang, H. Xie, D. E. Doronkin, A. Zimina, J.-D. Grunwaldt, and Y. Zhou, "Sunlight induced photo-thermal synergistic catalytic CO_2 conversion via localized surface plasmon resonance of MoO_{3-x} ," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, pp. 2821-2830, 2019.
- [6] A. Dirany, S. Komtchou, P. Drogui, N. Delean, M. A. E. Khakani, D. Robert, and P. Lafrance, "Degradation of atrazine in aqueous solution with electrophotocatalytic process using TiO_{2-x} photoanode," *Chemosphere*, vol. 157, pp. 79-88, 2016.
- [7] P. Chen, Y. Zhang, Y. Zhou, and F. Dong, "Photoelectrocatalytic carbon dioxide reduction: Fundamental, advances and challenges," *Nano Materials Science*, vol. 3, pp. 344-367, 2021.
- [8] S. Y. Noh, K. Sun, C. Choi, M. Niu, M. Yang, K. Xu, S. Jin, and D. Wang, "Branched TiO_2/Si nanostructures for enhanced photoelectrochemical water splitting," *Nano Energy*, vol. 2, pp. 351-360, 2013.
- [9] T. Song, S.-T. Lee, and B. Sun, "Silicon nanowires for photovoltaic applications: The progress and challenge," *Nano Energy*, vol. 1, pp. 654-673, 2012.
- [10] A. Hamdi, L. Boussekey, P. Roussel, A. Addad, H. Ezzaouia, R. Boukherroub, and Y. Coffinier, "Hydrothermal preparation of $MoS_2/TiO_2/Si$ nanowires composite with enhanced photocatalytic performance under visible light," *Materials & Design*, vol. 109, pp. 634-643, 2016.
- [11] P. D. Tran, S. S. Pramana, V. S. Kale, M. Nguyen, S. Y. Chiam, S. K. Batabyal, L. H. Wong, J. Barber, and J. Loo, "Novel Assembly of an MoS_2 Electrocatalyst onto a Silicon Nanowire Array Electrode to Construct a Photocathode Composed of Elements Abundant on the Earth for Hydrogen Generation," *Chemistry - A European Journal*, vol. 18, pp. 13994-13999, 2012.
- [12] A. A. Leonardi, M. J. L. Faro, and A. Irrera, "Silicon Nanowires Synthesis by Metal-Assisted Chemical Etching: A Review," *Nanomaterials*, vol. 11, 2021, Art. no. 383, doi: 10.3390/nano11020383.

-
- [13] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boor, and U. Gösele, "Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review," *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 285-308, 2011.
- [14] J. Xu, S. Liu, Y. Yang, J. Li, C. Tian, L. Guo, S. Zhang, Y. Liu, and Z. Zhong, "Preparation of Porous Silicon by Electrochemical Etching Methods and its Morphological and Optical Properties," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 14, pp. 5188-5199, 2019.
- [15] A. Santos and T. Kumeria, "Electrochemical Etching Methods for Producing Porous Silicon," *Electrochemically Engineered Nanoporous Materials*, vol. 220, pp. 1-36, 2016.
- [16] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 26, pp. 62-69, 1968.
- [17] M. T. Pham, T. V. Nguyen, T. T. D. Vu, T. H. L. Nghiem, K. T. Tong, T. T. Tran, V. H. Chu, J.-C. Brochon, and H. N. Tran, "Synthesis, photophysical properties and application of dye doped water soluble silica-based nanoparticles to label bacteria E. coli O157:H7," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 3, pp. 045013, 2012.
- [18] H. N. Tran, T. H. L. Nghiem, T. T. Duong, M. T. Pham, T. V. Nguyen, T. T. Tran, V. H. Chu, K. T. Tong, T. T. Tran, and T. T. X. Le, "Dye-doped silica-based nanoparticles for bioapplications," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 4, pp. 043001, 2013.
- [19] U. P. Do, F. Seland, and E. A. Johannessen, "The Real Area of Nanoporous Catalytic Surfaces of Gold and Palladium in Aqueous Solutions," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, pp. H219-H228, 2018.
- [20] A. Halimaoui, "Determination of the specific surface area of porous silicon from its etch rate in HF solutions," *Surface Science Letters*, vol. 306, pp. L550-L554, 1994.
- [21] Ş. Doğan, N. Akın, C. Başköse, T. Asar, T. Memmedli, and S. Özçelik, "Porous Silicon: Volume-Specific Surface Area Determination from AFM Measurement Data," *Journal of Materials Science and Engineering B*, vol. 3, pp. 518-523, 2013.
- [22] N. Burham, A. A. Hamzah, and B. Y. Majlis, "Self-Adjusting Electrochemical Etching Technique for Producing Nanoporous Silicon Membrane," *New Research on Silicon - Structure, Properties, Technology*, Chapter 6, pp. 125-154, 2017.
- [23] D. M. Morales and M. Risch, "Seven steps to reliable cyclic voltammetry measurements for the determination of double layer capacitance," *Journal of Physics: Energy*, vol. 3, pp. 034013, 2021.
- [24] C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, and T. F. Jaramillo, "Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, pp. 16977-16987, 2013.