

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

二甲醚在 Pt 电极上吸附和氧化的循环伏安和原位 FTIR 光谱研究

潘磊明 周志有 陈德俊 孙世刚*

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 运用电化学循环伏安法(CV)和原位傅立叶变换红外(FTIR)反射光谱, 研究了不同 pH 值溶液中二甲醚(DME)在Pt 电极上的解离吸附和氧化过程. 稳态 CV 结果给出, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 当电位处于 0.05-0.35 V (vs RHE) 区间, 约 70% 的 Pt 表面位被 DME 的解离吸附产物占据. DME 电氧化反应的活性随 pH 值增加而下降, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中, 氢的吸脱附几乎不受抑制且观察不到明显的氧化电流, 表明 DME 醚键上氧原子的质子化是其发生解离吸附和氧化的必要条件. 原位 FTIR 光谱研究给出 DME 解离吸附和氧化过程的分子水平信息, 指出 DME 在低电位区间解离生成线性吸附态 $\text{CO}(\text{CO}_L)$ 毒性中间体. 当电位高于 0.55 V (vs RHE) 时, CO_L 开始氧化为 CO_2 ; 在 0.75- 1.00 V (vs RHE) 的电位区间则可同时发生经活性中间体(HCOOH)的氧化过程.

关键词: 二甲醚; 电氧化; pH 效应; 原位 FTIR 反射光谱; 铂电极

中图分类号: O646

Electrochemical and In Situ FTIR Studies of Adsorption and Oxidation of Dimethyl Ether on Platinum Electrode

PAN Lei-Ming ZHOU Zhi-You CHEN De-Jun SUN Shi-Gang*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Dissociative adsorption and electrooxidation of dimethyl ether (DME) on a platinum electrode in different pH solutions were studied using cyclic voltammetry (CV) and in situ FTIR reflection spectroscopy. The coverage of the dissociative adsorbed species was measured about 70% from hydrogen adsorption-desorption region (0.05- 0.35 V (vs RHE)) of steady-state voltammogram recorded in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution. It was found that the electrochemical reactivity of DME was pH dependent, i.e., the larger the pH value was, the less the reactivity of DME would be. No perceptible reactivity of DME in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ solution could be detected. It was revealed that the protonation of the oxygen atom in the C—O—C bond played a key role in the electrooxidation of DME. In situ FTIR spectroscopic results illustrated that linearly bonded CO (CO_L) species determined at low potential region were derived from the dissociative adsorption of DME and behaved as 'poisoning' intermediate. The CO_L species could be oxidized to CO_2 at potential higher than 0.55 V (vs RHE), and in the potential range from 0.75 to 1.00 V (vs RHE) DME was oxidized simultaneously via HCOOH species that were identified as the reactive intermediates.

Key Words: Dimethyl ether; Electrooxidation; pH effect; In situ FTIR spectroscopy; Platinum electrode

相对于氢氧燃料电池, 直接醇类燃料电池(DAFCs)的主要优势在于电池结构简单, 燃料储运方便, 适于为便携式或移动设备提供电力. 但是 DAFCs

仍然存在诸多问题严重阻碍了其商业化应用, 如甲醇具有很高的毒性, 膜渗透效应致使电池效率降低^[1-4], 催化剂活性低、易中毒; 乙醇因 C—C 键难以

Received: April 12, 2008; Revised: June 17, 2008; Published on Web: August 25, 2008.

English edition available online at www.sciencedirect.com

* Corresponding author. Email: sgsun@xmu.edu.cn; Tel: +86592-2180181.

国家自然科学基金(20433060, 20673091)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

断裂使氧化不完全^[5-9].

二甲醚(DME)的分子结构简单, 无毒、环保, 能量密度高^[10], 渗透效应小^[11,12], 不含 C—C 键, 储运方便并能与液化石油气(LPG)设施兼容. 研究指出, 在130 时二甲醚燃料电池(DDMEFC)具有和直接甲醇燃料电池(DMFC)相当的能量密度和更高的效率^[12], 因此 DME 被认为是理想的甲醇替代燃料之一.

在分子结构上 DME 比甲醇多一个甲基, 但是醚键和羟基的反应特性存在着很大差别, 因此它在 Pt 电极上的反应过程更为复杂. 对 DME 电化学行为的深入认识将有助于高性能电催化剂的研制, 促进 DDMEFC 的开发. 迄今为止, DME 在 Pt 催化剂上的电氧化机理还存在争议. Müller 等^[12]采用电化学循环伏安(CV)和气相色谱(GC), 分别对电解池和 DDMEFC 中 DME 在 Pt 电极上的氧化过程进行了研究, 认为甲醇是 DME 电氧化过程的中间产物之一. Adzic 等^[13]应用表面增强红外光谱研究了不同浓度 DME 的反应过程, 除了检测到毒性中间体 CO 外, 在高浓度 DME 时还检测到解离产物(H_2CO)_{ad} 的谱峰, 低浓度 DME 时则观察到可能是 DME 异构化产物(CH_3COO)_{ad} 或 (CH_3OCOO)_{ad} 的谱峰. Coutanceau 等^[10]则认为 DME 可以由解离吸附产物(CH_2OH)_{ad} 或甲醇通过至少三条途径氧化生成 HCOOH 和 CO₂. Tsutsumi 等^[14]检测到 HCOOH, 尹鸽平等^[15]对 DME 电氧化产物进行分析, 只检测到少量甲醛, 无甲醇和甲酸. 而 Mitsushima 等^[16]分析阳极反应产物时, 发现检测到的 CH₃OH 的量只随温度变化, 与工作电流无关, 说明 CH₃OH 由 DME 水解产生, 另一产物 HCOOCH₃ 的量则与工作电流有关. 为了进一步认识 DME 在 Pt 催化剂上的电氧化过程, 本文运用循环伏安法和原位 FTIR 反射光谱研究了 DME 在不同 pH 值介质中的反应过程和机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

溶液由 DME(气相色谱纯, 99.9%, Sigma-Aldrich), H₂SO₄(优级纯), NaOH(优级纯), NaF/HF(分析纯), Na₂CO₃/NaHCO₃(分析纯) 和 Milli-Q 超纯水(电阻率为 18 MΩ·cm)配制. 实验前通入高纯 N₂ 气, 除去溶解的 O₂ 等气体杂质.

电化学实验在 CHI631C 型恒电位仪(上海辰华仪器公司)上完成, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 镀铂黑的铂片为对电极, 工作电极为面积 0.2 cm²

($\phi=0.5$ cm)的铂盘电极. 原位 FTIR 反射光谱实验在配有液氮冷却的 MCT-A 型检测器的 Nexus 870 FTIR 光谱仪(Nicolet)上进行. 所有电化学实验均在恒温((30.0 ± 0.1))水浴中进行, 红外光谱在室温下采集. 为了便于比较不同 pH 溶液中的实验结果, 文中所有电位均相对于可逆氢电极(RHE)的电位给出.

1.2 实验过程

将 Pt 电极依次用 5、1 和 0.3 μm Al₂O₃ 粉研磨抛光, 超声波水浴清洗. 然后在 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中经 CV 扫描(0.05- 1.50 V, 100 mV·s⁻¹)处理, 并积分氢吸脱附区间(0.05- 0.35 V)CV 曲线, 由得到的氢吸脱附电量(Q_H)标定电极的活化面积, 用以计算电流密度(j). 然后将电极转移至不同 pH 值的缓冲溶液中记录 CV 曲线, 再通入 DME 气体至饱和(30 时, 浓度约为 0.5 mol·L⁻¹)^[17], 记录 DME 饱和溶液的 CV 曲线.

原位红外光谱实验: 将 Pt 电极移入红外电解池后, 首先在 1.10 V 下极化 5 s 以氧化清除表面可能的吸附杂质, 然后将电位设定到参考电位 E_R(0.10 V), 极化数秒还原电极表面的氧化物种, 使电极表面状态得到更新. 随后调整工作电极使之与 CaF₂ 红外窗片之间形成薄层并得到最大的红外反射能量. 在 E_R 和研究电位 E_S 采集 200 张干涉图相加平均后经傅立叶变换得到单光束光谱 R(E_R)和 R(E_S), 再由 (1)式计算得到结果光谱, 光谱分辨率设定为 8 cm⁻¹.

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E_S) - R(E_R)}{R(E_R)} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 值溶液中 DME 在 Pt 电极上的电氧化性能

图1(a)中虚线和实线分别为Pt电极在不含 DME 和 DME 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中记录的稳态 CV 曲线. 观察到 DME 饱和的溶液中氢的吸脱附电流被显著抑制, 归因于 DME 在 Pt 电极表面发生解离吸附. 比较从两条 CV 曲线中测得的 Q_H, 可知约 70% 的 Pt 表面位被 DME 的解离吸附产物占据. 电位正向扫描中, 双层区(0.35- 0.50 V)无法拉第电流, 至 0.53 V 处才开始出现明显的氧化电流. 已知在此电位下, 水分子已经在 Pt 表面解离生成吸附态的 OH 基团^[18-21], 参与 DME 吸附物种的氧化. 随电位增加, 氧化电流密度 j 急剧上升, 在 0.68 V 左右形成第一个氧化峰 I, 可归因于 DME 解离吸附产物

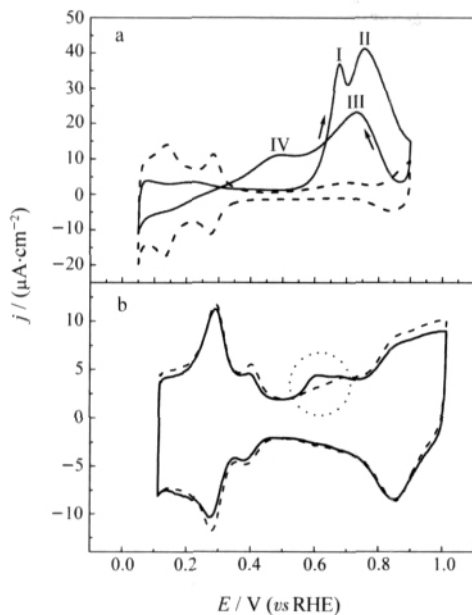


图1 Pt 电极在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中的 CV 曲线

Fig.1 CV curves of Pt electrode in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ (a) and $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$ (b) solutions

(—) saturated with DME, (---) without DME in the solution; sweep rate: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

的氧化; 随后在 0.76 V 处出现第二个更强的氧化峰 II, 对应 DME 在解离吸附物种氧化后释放出的 Pt 表面活性位上直接氧化. 当电位高于 0.80 V 时, 由于电极表面开始生成惰性的 Pt 氧化物^[22], 电极逐渐丧失催化活性, j 急剧下降.

负向电位扫描时, 惰性 Pt 氧化物种被还原使电极催化活性恢复, 分别在 0.73 和 0.50 V 出现两个正向的氧化电流峰 III, IV. 与其它有机小分子, 如甲醇、甲酸的 CV 负向扫描时的氧化特征类似^[22-25], 峰 III 对应于 DME 分子的直接氧化, 峰 II 同样对应 DME 的直接氧化, 但其形成归因于解离吸附物种开始在电极累积导致 Pt 电极表面逐步失活. 当电位负向扫描至氢区后, Pt 电极大部分(约 70%)表面位被 DME 解离吸附产物占据, 氢的吸附过程重新受到抑制.

图 1(b)虚线和实线分别为 Pt 电极在不含 DME 和通入 DME 达到饱和后的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中的稳态 CV 曲线. 可以看出, 只有少量 DME 发生解离吸附, 以至于基本不影响 Pt 电极上的氢吸脱附过程. 正向电位扫描时, 仅在 0.61 V 处给出一个很弱的氧化峰, 并在 0.70 V 处消失. 在随后的负向电位扫描中, 除了 Pt 氧化物种的还原峰和氢的吸附峰之外没有出现其它特征峰. 说明在强碱性 NaOH 介质中 DME 的反应活性很小. 与图 1(a)对照, 可知

这种差异可主要归因于溶液的酸碱性.

为了研究溶液 pH 值对 DME 反应活性的影响, 配制了一系列 pH 值的缓冲溶液, 通入 DME 至饱和后, 记录的 CV 曲线如图 2. 在弱酸性溶液中, 正向电位扫描时, 图 2(a)和图 2(b)均给出两个氧化电流峰, 峰电位分别为 0.67 、 0.70 V 和 0.65 、 0.71 V . 而在弱碱性溶液, 图 2(c)和图 2(d)的 CV 中第一个氧化电流峰减弱变成很不明显的肩峰, 第二个氧化峰的电流密度亦大幅度减小, 峰电位均在 0.64 V 左右. 负向电位扫描时, 可在图 2(a)和图 2(b)中观察到明显的氧化电流峰, 而在图 2(c)和图 2(d)中对应的氧化电流峰不明显甚至消失. 由此得出: (1) DME 在弱酸性溶液中的电氧化特征与它在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的相似, 在弱碱性溶液中的 CV 特征则与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中的相似; (2) 将峰电位数据与图 1 进行对比, 图 2 中正向电位扫描出现的第一个氧化峰对应于 DME 解离吸附产物的氧化, 第二个氧化峰则对应 DME 在 Pt 表面的直接氧化.

图3为DMF氧化峰的 $|j_{\text{p}}|$ -pH曲线. 从图3可知, 溶液pH值越大, 氧化峰电流密度越小, 最多可降低一个数量级(如peak II曲线). 当pH值大于7时氧化电流峰III消失; 大于10时, 电流峰IV消失. 以上结果进一步证实随pH值增大, DME在Pt表面解离吸附和直接氧化两个过程都被不同程度地抑制.

DME 的电氧化活性在酸性和碱性溶液中相差如此之大, 有别于其它一些有机小分子, 如甲醇在酸性和碱性介质中均有良好的反应活性^[26]. DME 体系显著的 pH 效应则说明 H^+ 离子参与了 DME 的电氧

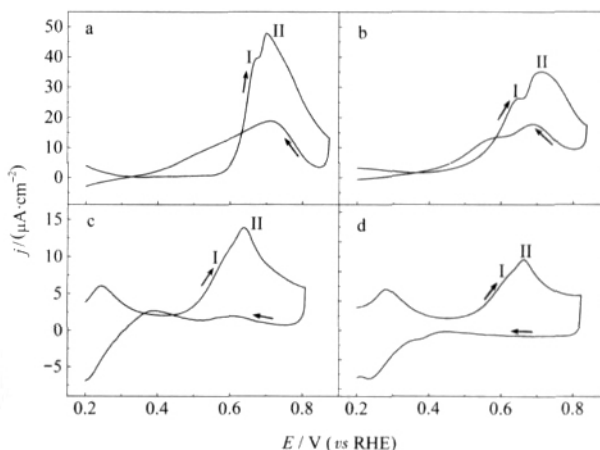


图2 二甲醚在不同 pH 缓冲溶液中电氧化的 CV 曲线
Fig.2 CV curves of DME oxidation on Pt electrode in buffer solutions of different pH values
pH: (a) 3.92, (b) 5.82, (c) 9.45, (d) 11.35; sweep rate: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

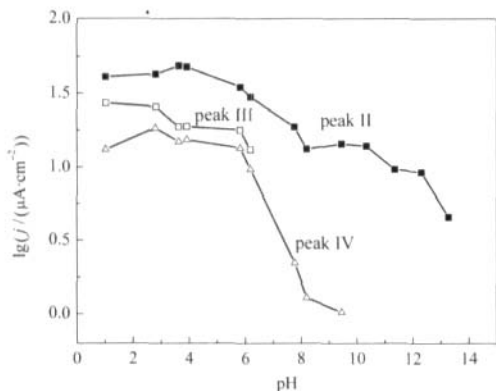


图3 二甲醚氧化峰的 $\lg j$ -pH 曲线
Fig.3 Plots of $\lg j$ -pH for DME oxidation

化过程, 并且 DME 电化学反应活性取决于 H^+ 浓度. DME 作为一种路易斯碱, 其氧原子可与溶液中游离的 H^+ 离子结合形成氧鎓 ($CH_3-O^+H-CH_3$). 但醚键并不能自行断裂生成甲醇, 只有在较高温下与浓的强酸 (如 HI 酸) 才能断裂生成 C_1 分子 (如 CH_3 , CH_3OH). 从以上分析可知, 在所研究的体系中要使 DME 醚键断裂须有两个条件: (1) DME 必须与溶液中游离的 H^+ 结合形成氧鎓; (2) DME 必须与 Pt 电极表面发生作用或吸附.

2.2 DME 在 Pt 电极上吸附和氧化的原位 FTIR 反射光谱研究

为了证明 DME 在 H_2SO_4 和 $NaOH$ 溶液中的电化学反应活性差异并不是由 DME 的溶解度差异引起, 图 4 给出开路电位下均含有饱和 DME 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} NaOH$ 的红外光谱图.

可以观察到一系列 DME 的吸收峰, 谱峰指认参考文献 [27,28]. 1082 和 1161 cm^{-1} 处为 COC 伸缩

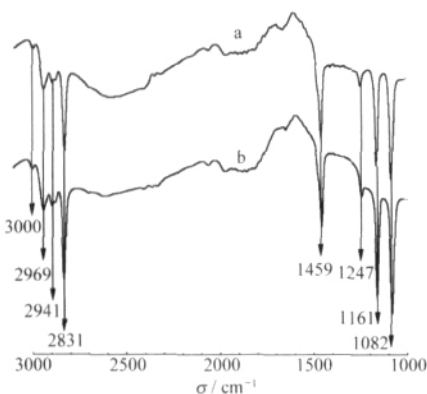


图4 二甲醚在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} NaOH$ 溶液中的红外透射光谱比较
Fig.4 Comparison of FTIR spectra of saturated DME in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ (a) and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} NaOH$ (b) solution

振动和 CH_3 摇摆振动的红外吸收; 1247 和 1459 cm^{-1} 处分别为 CH_3 面内弯曲振动峰和变形振动峰; 2831 和 3000 cm^{-1} 处对应 CH_3 对称伸缩振动红外吸收; 而 2941 和 2969 cm^{-1} 处则归属于 CH_3 的不对称伸缩振动红外吸收. 由图 4 可以看到 DME 在两种溶液中给出的红外吸收谱峰强度接近, 说明均具有较好的溶解度, 从而证实 DME 在 H_2SO_4 和 $NaOH$ 溶液中的电化学反应活性差异并非由其溶解度差异引起, 而是源于不同的 H^+ 离子浓度.

Pt 电极在 DME 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ 溶液中的原位 FTIR 光谱如图 5 所示. 参考电位 E_R 为 0.10 V , 研究电位 E_S 从 0.15 V 逐步升高至 1.00 V , 电位间隔为 0.05 V . 其特征可归纳如下.

(1) $E_S=0.15 \text{ V}$ 时可观察到四个正向峰和一个负向峰. 位于 1082 和 1161 cm^{-1} 的正向峰对应 DME 分子中的 COC 伸缩振动和 CH_3 摇摆振动红外吸收, 1459 cm^{-1} 的正向峰可指认为 CH_3 的面内变形振动引起的红外吸收, 2833 cm^{-1} 的正向峰归属于 CH_3 对称伸缩振动红外吸收. 随着 E_S 升高, 这四个谱峰强度逐渐增强, 指示 DME 消耗的增加. 当电位升至

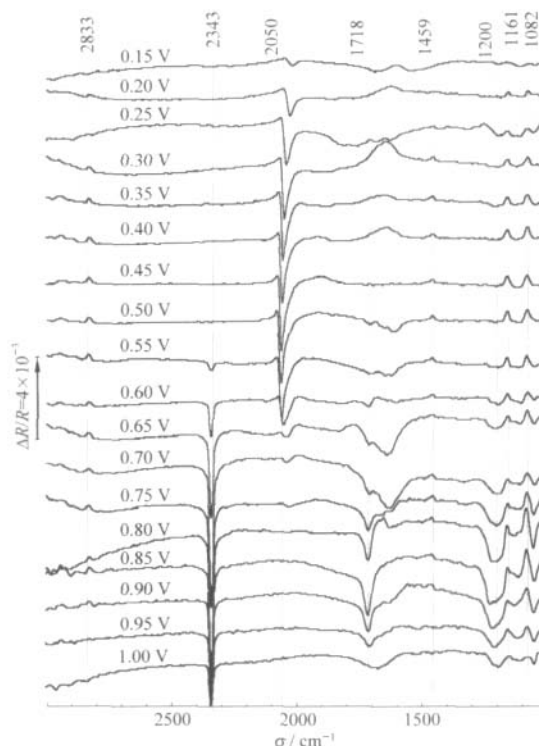


图5 二甲醚在 Pt 电极上吸附和氧化的原位红外反射光谱
Fig.5 *In situ* FTIR spectra of Pt electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ solution saturated with DME
 $E_R=0.1 \text{ V}$, E_S values are indicated in the figure and vary with an interval of 0.05 V .

0.60 V 时, 在 1200 cm^{-1} 出现一个负向峰, 归因于较高电位下电极-红外窗片薄层中硫酸根阴离子浓度增大及其在电极表面的吸附^[29-31]; 该谱峰也随电位上升而增强, 并使邻近的 1161 cm^{-1} 处正向峰强度减弱. 当 E_s 升至 0.95 V 时, 1459 和 2833 cm^{-1} 处谱峰消失, 同时 COC 的伸缩振动峰强度减弱, 对应于该电位下 Pt 电极表面已经开始氧化, 导致活性位减少而不利于 DME 的吸附和氧化. 2050 cm^{-1} 附近的负向峰指认为线型吸附的 $\text{CO}(\text{CO}_L)$ ^[32-34]. $E_s < 0.55\text{ V}$ 时, 其峰位随电位升高正移; 当 $E_s > 0.55\text{ V}$ 时, 谱峰负移, 指示 CO_L 开始氧化; $E_s > 0.75\text{ V}$ 时, 谱峰基本消失, 说明 CO_L 已完全氧化.

(2) $E_s > 0.50\text{ V}$ 时, 在 1718 cm^{-1} 观察到一负向谱峰, 可指认为甲酸分子中羧基的红外振动吸收^[35-37]. 当电位低于 0.70 V 时, 该谱峰强度变化不大; 但当电位升至 0.70 V 以上时, 由于 CO_L 已完全氧化脱附, 该谱峰强度增加, 在更高电位下该谱峰强度反而减弱, 对应于甲酸被逐渐氧化; 谱峰最后在 1.00 V 消失.

(3) $E_s = 0.55\text{ V}$ 时, 在 2345 cm^{-1} 出现一负向谱峰, 指认为 CO_2 的不对称伸缩振动. 值得注意的是, 当电位达到 0.70 V 时, 虽然 CO_L 已氧化完全, 但 CO_2 峰并没有很快减弱, 说明还有其它物种氧化生成 CO_2 .

DME 在 NaOH 溶液中的活性很低, 在原位 FTIR 光谱中(未给出), 仅在 1245 cm^{-1} 处给出一微弱的正向谱峰, 归属于 DME 分子中 CH_3 的面内弯曲振动, 未能检测到任何产物的红外特征.

图 5 中各主要红外谱峰的积分强度随电位变化趋势如图 6 所示, 可分为以下四个阶段.

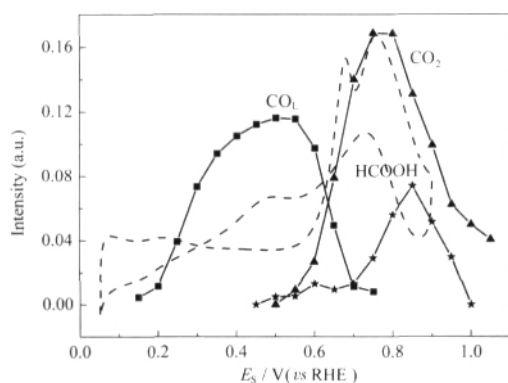
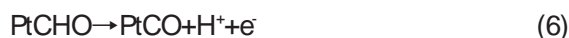
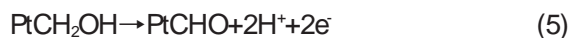


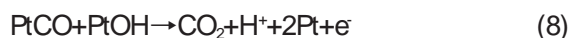
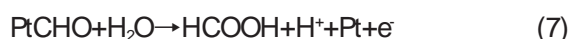
图 6 红外谱峰积分强度随电位变化

Fig.6 Variation of the integrated intensity of IR bands with potential E_s

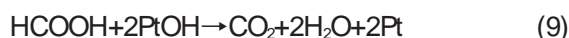
(1) 当电位低于 0.55 V 时, Pt 电极表面 CO_L 的强度随电位升高不断增大, 说明 DME 在此电位范围内只发生解离吸附, 逐步生成毒性中间体 CO.



(2) 在 $0.55\text{--}0.70\text{ V}$ 区间, CO_L 的谱峰强度随电位升高而显著降低, 指示 CO_L 被 Pt 电极表面吸附的 OH 基团氧化生成 CO_2 , 这对应于图 1(a) 中的氧化峰 I. 同时 HCOOH 峰强度缓慢增加, 即

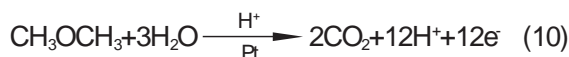


(3) 在 $0.70\text{--}0.85\text{ V}$ 区间, CO_2 仍大量生成, 同时 HCOOH 峰迅速增强, 对应 DME 开始在恢复催化活性(CO_L 被氧化)的 Pt 表面经活性中间体 HCOOH 氧化成 CO_2 , 与图 1(a) 中的氧化峰 II 对应.



(4) 在 $0.85\text{--}1.00\text{ V}$ 区间, Pt 表面开始形成惰性氧化物, Pt 电极活性逐渐丧失, CO_2 峰和 HCOOH 峰都迅速减弱.

总反应式为



3 结论

运用循环伏安法研究了 Pt 电极上 DME 在不同 pH 值介质中的电化学催化氧化过程, 发现 DME 的电氧化活性随溶液 pH 值升高显著降低, 而在 NaOH 溶液中几乎无电化学活性, 结合红外光谱数据证明 H^+ 离子参与了醚键断裂的过程. 即 DME 醚键上氧原子的质子化和与 Pt 电极表面发生相互作用是发生解离吸附和氧化的必要条件. 原位 FTIR 反射光谱研究在不同电位下检测到了 CO_L , HCOOH, CO_2 等物种的红外吸收特征, 以及 DME 消耗形成的正向谱峰. 从分子水平提出了 DME 在 Pt 电极上氧化的反应机理: 低电位下 DME 解离吸附生成毒性中间体 CO, 当该吸附物种在较高电位氧化后(对应于 CV 图中正扫时出现的第一个氧化峰), DME 即可通过活性中间体途径进行氧化, 活性中间体 HCOOH 也为氧化产物, 但最终产物为 CO_2 (对应于 CV 图中正扫时出现的第二个氧化峰).

References

- 1 Ravikumar, M. K.; Shukla, A. K. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143 (8): 2601
- 2 Surampudi, S.; Narayanan, S. R.; Vamos, E.; Frank, H.; Halpert, G.; LaConti, A.; Kosek, J.; Surya Prakash, G. K.; Olah, G. A. *J. Power Sources*, 1994, 47(3): 377
- 3 Arico, A. S.; Creti, P.; Antonucci, P. L.; Cho, J.; Kim, H.; Antonucci, V. *Electrochim. Acta*, 1998, 43(24): 3719
- 4 Jung, D. H.; Lee, C. H.; Kim, C. S.; Shin, D. R. *J. Power Sources*, 1998, 71(1-2): 169
- 5 Fujiwara, N.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 472 (2): 120
- 6 Lamy, C.; Belgsir, E. M.; Leger, J. M. *J. Appl. Electrochem.*, 2001, 31(7): 799
- 7 Vigier, F.; Coutanceau, C.; Hahn, F.; Belgsir, E. M.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 563(1): 81
- 8 Lamy, C.; Rousseau, S.; Belgsir, E. M.; Coutanceau, C.; Leger, J. M. *Electrochim. Acta*, 2004, 49(22-23): 3901
- 9 Wang, Q.; Sun, G. Q.; Jiang, L. H.; Xin, Q.; Sun, S. G.; Jiang, Y. X.; Chen, S. P.; Jusys, Z.; Behm, R. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9(21): 2686
- 10 Kerangueven, G.; Coutanceau, C.; Sibert, E.; Hahn, F.; Leger, J. M.; Lamy, C. *J. Appl. Electrochem.*, 2006, 36(4): 441
- 11 Tsutsumi, Y.; Haraguchi, T.; Kajitani, S.; Proceedings of the 10th FCDIC Fuel Cell Symposium, Tokyo, 2003: 284-287
- 12 Müller, J. T.; Urban, P. M.; Holderich, W. F.; Colbow, K. M.; Zhang, J.; Wilkinson, D. P. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147(11): 4058
- 13 Shao, M. H.; Warren, J.; Marinkovic, N. S.; Faguy, P. W.; Adzic, R. R. *Electrochem. Commun.*, 2005, 7(5): 459
- 14 Tsutsumi, Y.; Nakano, Y.; Kajitani, S.; Yamasita, S. *Electrochemistry*, 2002, 70(12): 984
- 15 Shao, Y. Y.; Yin, G. P.; Gao, Y. Z.; Zhao, J. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2004, 20(12): 1453 [邵玉艳, 尹鹤平, 高云智, 赵静. *无机化学学报*, 2004, 20(12): 1453]
- 16 Mizutani, I.; Liu, Y.; Mitsushima, S.; Ota, K. I.; Kamiya, N. *J. Power Sources*, 2006, 156(2): 183
- 17 Ohkuma, S.; Mitsushima, S.; Ota, K. I.; Kamiya, N. Proceedings of the 42nd Battery Symposium in Japan, 2001: 588
- 18 Tilak, B. V.; Conway, B. E.; Angerstein-Kozłowska, H. *J. Electroanal. Chem.*, 1973, 48(1): 1
- 19 Angerstein-Kozłowska, H.; Conway, B. E.; Sharp, W. B. *J. Electroanal. Chem.*, 1973, 43(1): 9
- 20 Barrett, M. A.; Parsons, R. *J. Electroanal. Chem.*, 1973, 42(1): 1
- 21 Sun, S. G.; Clavilier, J.; Bewick, A. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 240(1-2): 147
- 22 Li, N. H.; Sun, S. G.; Chen, S. P. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 430: 57
- 23 Clavilier, J.; Lamy, C.; Leger, J. M. *J. Electroanal. Chem.*, 1981, 125(1): 249
- 24 Clavilier, J.; Parsons, R.; Durand, R.; Lamy, C.; Leger, J. M. *J. Electroanal. Chem.*, 1981, 124(1-2): 321
- 25 Sun, S. G.; Lipkowsky, J.; Altounian, Z. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137(8): 2443
- 26 Prabhuram, J.; Manoharan, R. *J. Power Sources*, 1998, 74(1): 54
- 27 Asselin, P.; Soulard, P.; Alikhani, M. E.; Perchard, J. P. *Chem. Phys.*, 1999, 249(1): 73
- 28 Schriver-Mazzuoli, L.; Coanga, J. M.; Schriver, A.; Ehrenfreund, P. *Vib. Spectrosc.*, 2002, 30(2): 245
- 29 Kunimatsu, K.; Samant, M. G.; Seki, H.; Philpott, M. R. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 243(1): 203
- 30 Samant, M. G.; Kunimatsu, K.; Seki, H.; Philpott, M. R. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 280(2): 391
- 31 Nart, F. C.; Iwasita, T. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 322(1-2): 289
- 32 Beden, B.; Lamy, C.; Bewick, A.; Kunimatsu, K. *J. Electroanal. Chem.*, 1981, 121: 343
- 33 Kunimatsu, K. *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 140(1): 205
- 34 Nichols, R. J.; Bewick, A. *Electrochim. Acta*, 1988, 33(11): 1691
- 35 Iwasita, T.; Rasch, B.; Cattaneo, E.; Vielstich, W. *Electrochim. Acta*, 1989, 34(8): 1073
- 36 Corrigan, D. S.; Krauskopf, E. K.; Rice, L. M.; Wieckowski, A.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92(6): 1596
- 37 Miki, A.; Ye, S.; Osawa, M. *Chem. Commun.*, 2002: 1500