

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

甲酸在 $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ 电极上电催化氧化的原位 SERS

饶贵仕¹ 范凤茹² 王国富¹ 吴志祥¹ 易飞¹
钟起玲^{1,*} 任斌² 田中群²

(¹江西师范大学化学化工学院, 南昌 330022; ²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: 用化学还原法合成了 $Au_{core}@Pt_{shell}$ 纳米粒子, 并用扫描电子显微镜(SEM)及 X 射线衍射(XRD)等技术对纳米粒子进行表征; 采用电化学原位表面增强拉曼光谱(SERS)技术对甲酸的电催化氧化过程进行了研究, 成功地获得了甲酸在 $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ 电极上解离吸附的原位 SERS. 结果显示, 在开路电位时, 甲酸能在 $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ 电极表面自发氧化, 解离生成强吸附中间体 CO_{ad} 和弱吸附中间体 $HCOO_{ad}$, 在电位为 +0.10 V 时检测到氧化产物 CO_2 的谱峰. 研究表明, $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ 电极对甲酸的氧化具有较高的催化活性和较强的 SERS 效应, 甲酸在 $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ 电极上的电催化氧化过程遵循双途径机理.

关键词: 表面增强拉曼光谱; 甲酸; 电催化氧化; $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ 电极
中图分类号: O646

In-situ SERS of Formic Acid Electro-catalytic Oxidation on $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ Electrode

RAO Gui-Shi¹ FAN Feng-Ru² WANG Guo-Fu¹ WU Zhi-Xiang¹ YI Fei¹
ZHONG Qi-Ling^{1,*} REN Bin² TIAN Zhong-Qun²

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, P. R. China; ²State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: $Au_{core}@Pt_{shell}$ nanoparticles were synthesized by chemical reduction method. The samples were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). In-situ surface-enhanced Raman scattering (in-situ SERS) spectroscopy combined with cyclic voltammetry was utilized to investigate the electro-oxidation behavior of formic acid adsorbed on $Au_{core}@Pt_{shell}$ nanoparticles coated on platinum electrode, and SERS spectra with high quality were acquired. Results showed that the intermediates CO_{ad} and $HCOO_{ad}$, the dissociated products of $HCOOH$, were produced at open circuit potential. As the potential moved to positive, the first oxidation wave for CO_2 was observed at +0.10 V. The study demonstrated that the electrode prepared by $Au_{core}@Pt_{shell}$ nanoparticles coated on platinum substrate exhibited good electro-catalytic properties and SERS activity for the oxidation of $HCOOH$, and the electro-oxidation proceeds of formic acid via "dual path" mechanism.

Key Words: SERS; Formic acid; Electro-catalytic oxidation; $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ electrode

甲酸作为直接甲醇燃料电池的重要中间产物之一, 对其进一步氧化反应过程的研究将有助于深入了解直接甲醇燃料电池复杂的电催化反应历程. 近几十年来, 对甲酸电催化氧化过程的研究一直是电

Received: September 25, 2007; Revised: November 13, 2007; Published on Web: December 24, 2007.

* Corresponding author. Email: zhqiling@163.com; Tel: +86-013879159319.

国家自然科学基金(20663002)、厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室基金(200511)和江西省自然科学基金(0620025)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

化学科研工作者所关注的热点之一^[1-10]。目前,利用电化学原位红外光谱方法研究甲酸电氧化行为的报道较多,并积累了较丰富的分子水平信息^[7,10-12],但是由于溶剂水的干扰和红外光谱技术自身的局限性而难以获得低波数区电化学固液表(界)面的分子水平信息。然而,表面增强拉曼光谱(SERS)技术正好弥补了红外光谱技术在电化学研究体系中的这一不足。应该指出的是,具有较强催化活性的 Pt、Ru、Pd 等过渡金属的表面增强拉曼散射光谱信号较弱,从而制约了 SERS 技术在电催化体系研究中的有效应用。为了解决这一难题,本研究组^[13-20]先后采用特殊的电极粗糙化方法,成功地获得了硫氰酸根离子、一氧化碳、吡啶、甲酸和甲醇等物种在过渡金属表面的拉曼光谱信号。近年来,本研究组^[21,22]设计合成了一系列尺寸可控,且外壳上无“针孔”的核壳结构纳米粒子,利用内层金核电磁场增强的长程效应,通过改变核的尺寸和外壳的厚度来调控其光学性质,使吸附在过渡金属表面物种的拉曼信号得到极大增强,从而使电化学原位 SERS 技术更有效地应用于电催化体系的研究成为可能。

本文采用常规电化学方法(如循环伏安法等)和电化学原位 SERS 技术,研究了甲酸在 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}/Pt$ 电极上的电催化氧化过程,为验证甲酸电催化氧化过程的双途径机理提供了某些分子水平信息。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电化学循环伏安(CV)实验在 CHI 631b 型电化学工作站(上海辰华仪器厂)上进行;研究电极为 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}$ 纳米粒子修饰 Pt 盘电极($\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}/Pt$),辅助电极为铂丝环电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。X 射线衍射(XRD)谱在 PANalytical 公司生产的 X-pert 型 X 射线衍射仪(管电流为 30 mA,管电压为 40 kV)上检测;拉曼光谱实验采用法国 Dilor 公司的 LabRam I 型共焦显微拉曼仪,激发线光源为氩-氟离子激光器,激发线波长为 632.8 nm;电化学原位拉曼光谱实验的电位由 XHD-II 型恒电位仪(厦门大学制造)控制;使用 LEO1500 场发射扫描电镜(德国 LEO 公司)观测纳米粒子表面形貌;CV 实验和电化学原位拉曼光谱实验均在室温下进行,实验中所用试剂均为分析纯,所用溶液均用电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水配制。

1.2 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}$ 纳米粒子的制备

将 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAuCl_4 溶液加热至沸腾,迅速加入一定量 1%(w)的柠檬酸三钠溶液,继续保持沸腾约 40 min 后,冷却至室温,即可制得金溶胶^[23]。取上述金溶胶 50 mL,加入 0.8 mL 的 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2PtCl_6 溶液,在搅拌的条件下,使用步进电机控制的注射器,将 0.4 mL $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的抗坏血酸溶液均匀地滴入上述溶液中,继续反应 30 min,制得 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}$ 纳米粒子胶体溶液。

1.3 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}/Pt$ 电极的制备

将上述合成的 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}$ 纳米粒子胶体溶液离心、清洗、浓缩后,组装到直径 3 mm 的铂盘电极上,置于真空干燥器中干燥,即得到 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}/Pt$ 电极。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}$ 纳米粒子的 SEM、XRD 及 CV 表征

图 1 为组装到铂盘电极上 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}$ 纳米粒子的 SEM 图。可以看到, $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}$ 纳米粒子的形状和粒径分布比较均匀,表面光滑,说明此时铂在金纳米粒子上主要是以外延方式生长。统计结果显示,其平均粒径约为 70 nm,铂壳层约为 1-2 nm。

图 2 为 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}$ 纳米粒子的 XRD 谱。图中 2 为 38.2° 、 44.4° 、 64.7° 、 77.6° 、 81.8° 的衍射峰分别归属于面心立方(fcc)金的(111)、(200)、(220)、(311)以及(222)晶面的特征衍射峰,铂的衍射峰由于其强度比金的衍射峰强度小得多而难以体现。

图 3 为 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}/Pt$ 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 中的 CV 曲线。可以看出, $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}$ 呈现 Pt 的典型电化学行为,表明金核的表面完全被铂所覆盖而没有“针孔”露出^[24-26]。

2.2 甲酸在 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}/Pt$ 电极上的电催化氧化行为

图 4 中 a、b 曲线分别是 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}/Pt$ 和基底

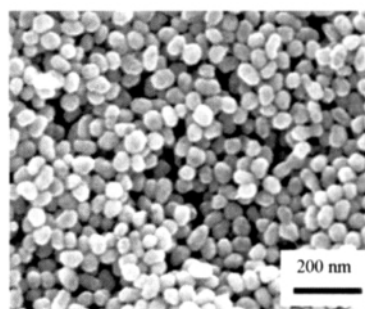


图 1 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}$ 纳米粒子的扫描电镜图
Fig.1 SEM image of $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}$ nanoparticles coated on a platinum electrode surface

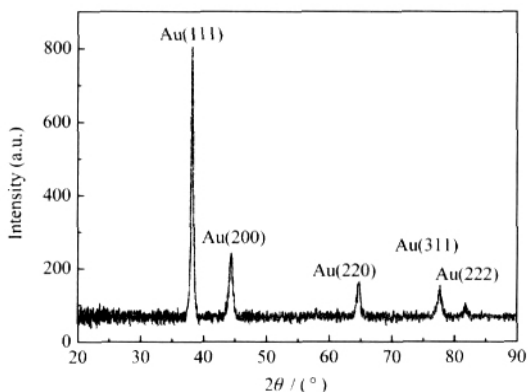


图2 $\text{Au}_{\text{core}}\text{@Pt}_{\text{shell}}$ 纳米粒子的 XRD 谱图
Fig.2 XRD pattern of $\text{Au}_{\text{core}}\text{@Pt}_{\text{shell}}$ nanoparticles

Pt 盘电极浸泡在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中 10 min 后, 表面用超纯水冲洗干净, 置于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 曲线. 由图 4 可见, 两电极均能检测到 CO_{ad} 的氧化电流峰, 只是与基底 Pt 盘电极相比, CO_{ad} 在 $\text{Au}_{\text{core}}\text{@Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ 电极上的起始氧化电位和峰电位 (曲线 a 中的峰电位为 +0.48 V, 曲线 b 中的峰电位为 +0.55 V) 更负; 峰电流密度亦大得多. 这一现象表明, 甲酸在 $\text{Au}_{\text{core}}\text{@Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ 和 Pt 盘电极上均能自发氧化解离出强吸附中间体 CO_{ad} , 且 $\text{Au}_{\text{core}}\text{@Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ 比 Pt 盘电极对 CO_{ad} 具有更高的电催化氧化活性.

图 5 中 a, b 曲线分别为 $\text{Au}_{\text{core}}\text{@Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ 和 Pt 盘电极置于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 曲线. 可以看到, Pt 盘电极上正、负向扫描时甲酸氧化峰电位分别为 0.61 和 0.38 V, 峰电流密度分别为 0.55 和 $0.68 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; 而 $\text{Au}_{\text{core}}\text{@Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ 电极正负向扫描时, 甲酸的氧化峰电位分别为 0.43

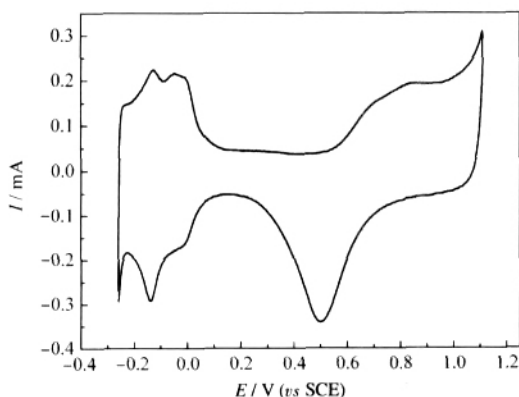


图3 $\text{Au}_{\text{core}}\text{@Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中的循环伏安曲线
Fig.3 Cyclic voltammograms of $\text{Au}_{\text{core}}\text{@Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ electrode in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ scan rate: $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

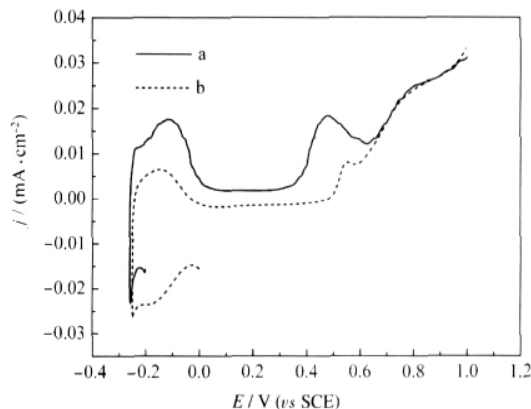


图4 CO_{ad} 电催化氧化的循环伏安曲线
Fig.4 Cyclic voltammograms of CO_{ad} electro-catalytic oxidation

(a) $\text{Au}_{\text{core}}\text{@Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ electrode, (b) Pt electrode; $\text{Au}_{\text{core}}\text{@Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ and Pt electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ after immersion in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ for 10 min at open circuit potential; CO_{ad} intermediated from formic acid oxidation; scan rate: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

和 0.17 V, 峰电流密度分别为 0.60 和 $0.77 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 即不论是正向还是负向扫描, $\text{Au}_{\text{core}}\text{@Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ 比 Pt 盘电极对甲酸的氧化峰电位要负, 峰电流密度要大. 显然, 前者比后者对甲酸的电催化氧化活性更高. 从图 5 的 a, b 曲线还可看出, $\text{Au}_{\text{core}}\text{@Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ 电极不但对甲酸的起始氧化电位比 Pt 盘电极上要负, 而且正负向扫描曲线 (特别是低电位时) 的距离相对较近. 这说明前者受 CO 等强吸附性中间体的影响较少, 从而对甲酸的电催化氧化活性更高. 图 4 和图 5 的实验结果均表明, 甲酸在 $\text{Au}_{\text{core}}\text{@Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ 电极上自发氧化解离的强吸附中间体 CO 比在 Pt 盘电极上更易被氧化, 即 CO 对甲酸在 $\text{Au}_{\text{core}}\text{@Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ 电极上的电催化氧化活性影响较少, 从而导致其对甲酸的电催

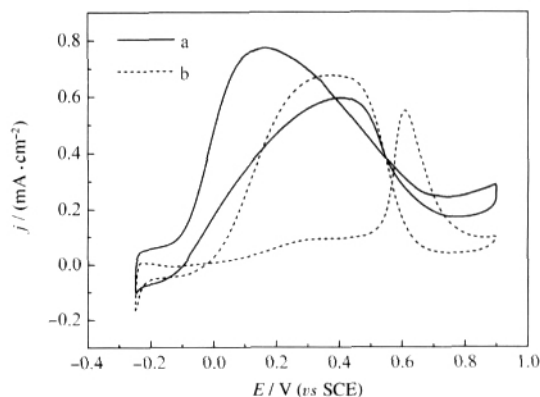


图5 甲酸电催化氧化的循环伏安曲线
Fig.5 Cyclic voltammograms of formic acid electro-catalytic oxidation solution: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$; (a) $\text{Au}_{\text{core}}\text{@Pt}_{\text{shell}}/\text{Pt}$ electrode, (b) Pt electrode; scan rate: $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

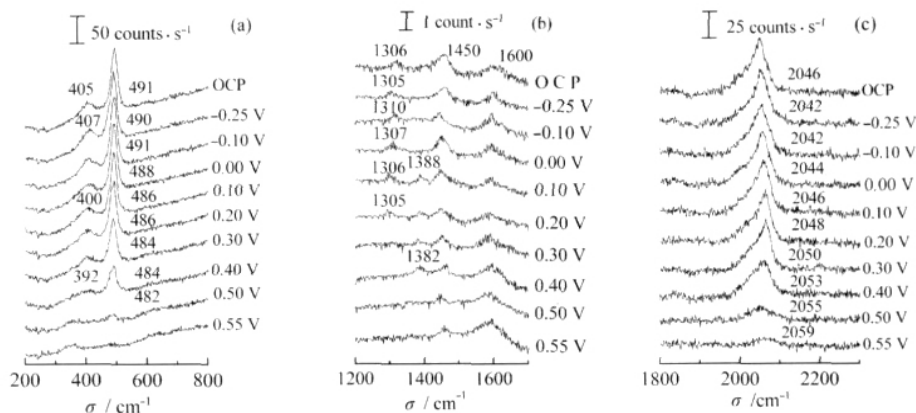


图6 甲酸在 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}/Pt$ 电极上催化氧化的电化学原位 SERS

Fig.6 *In-situ* surface Raman spectra of formic acid electro-catalytic oxidation of $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}/Pt$ electrode in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ solution at different potentials; OCP: open circuit potential (+0.13 V)

化氧化活性更高.其原因目前仅能定性推测,可能与 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}/Pt$ 电极表面铂纳米原子簇乃致活性铂原子较多、密度较大,而且较为均匀与分散所致.定量解释还有待更先进的研究手段、方法和进一步的研究.

2.3 甲酸在 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}/Pt$ 电极上催化氧化的原位 SERS

图6(a)、(b)、(c)分别为 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}/Pt$ 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中低波数(200- 800 cm^{-1})、中波数(1200- 1700 cm^{-1})和高波数(1800- 2300 cm^{-1})区的原位 SERS 谱.图中 OCP (+0.13 V)所检测到的位于约 400、约 490 和约 2050 cm^{-1} 的谱峰,分别归属于 CO_{ad} 桥式吸附的 $\text{Pt}-\text{C}-\text{Pt}$ 和线性吸附的 $\text{Pt}-\text{C}$ 及 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动^[27-29].从分子水平证实了图3在开路电位下甲酸就能在 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}/Pt$ 电极上自发氧化解离出强吸附中间体 CO_{ad} 的实验结果.另外,高波数区 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动谱峰随着电极电位正移其振动频率逐渐蓝移,而低波数区 $\text{Pt}-\text{C}$ 伸缩振动谱峰随着电位正移其振动频率则逐渐红移, Lambert^[30]把 CO_{ad} 伸缩振动频率随电位变化而发生线性位移的现象归因于一级 Stark 效应.这一实验结果亦表明,随着电位的升高, $\text{Pt}-\text{C}$ 键逐渐减弱,而 $\text{C}=\text{O}$ 键则不断增强,从而有利于 CO 进一步氧化为 CO_2 .从图6(b)中观察到, -0.25 V 时出现的位于大约 1305 cm^{-1} 的谱峰为桥式吸附 HCOO_{ad} 中 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 的对称伸缩振动^[30-33],随着电位的正移,在+0.40 V 时就已完全消失,表明吸附在电极表面的弱吸附中间体 HCOO_{ad} 此时已基本氧化完全;而在 0.10 V 开始出现的位于约 1388 cm^{-1} 的谱峰来自于 HCOO_{ad} 氧化脱氢所生成的 $-\text{COO}-$

与 CO_{ad} 进一步氧化的最终产物 CO_2 的对称伸缩振动共同贡献的结果^[19,33].可以认为 CO_{ad} 在 0.10 V 开始氧化,而弱吸附中间体 HCOO_{ad} 在约 -0.1 V 就已开始氧化,且在 0.40 V 时就已完全消失,表明吸附在电极表面的 HCOO_{ad} 此时已基本氧化完毕,但 CO_{ad} 到 0.55 V 后才基本氧化完毕.这从分子水平表明弱吸附中间体 HCOO_{ad} 比强吸附中间体 CO_{ad} 更易被氧化.同时在一定程度上表明,甲酸在 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}/Pt$ 电极上电催化氧化过程亦遵循双途径机理.应该指出的是,图4中低于 0.1 V 和高于 0.55 V 时的氧化电流也可能来自于其它活性物种氧化作用的共同贡献.遗憾的是,目前还未检测到其它活性物种的拉曼光谱信号.位于约 1450 和约 1600 cm^{-1} 处随电位变化基本保持不变的谱峰,主要归因于纳米粒子保护剂柠檬酸三钠和溶剂水的相关拉曼光谱信号.

图7中曲线 a、b 分别为线性吸附在 $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}/Pt$

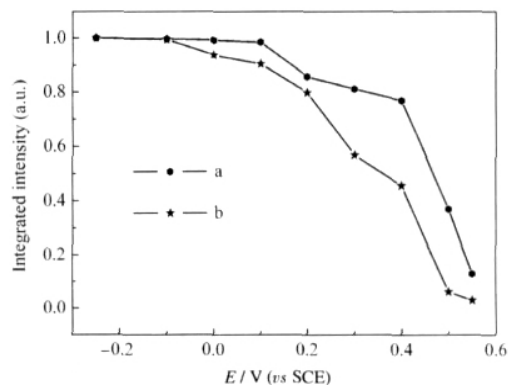


图7 $\text{Pt}-\text{C}$ (a)和 $\text{C}=\text{O}$ (b)振动谱峰积分强度随电位变化的关系曲线

Fig.7 Potential dependence of $\text{Pt}-\text{C}$ (a) and $\text{C}=\text{O}$ (b) vibration intensity on $\text{Au}_{\text{core}}@Pt_{\text{shell}}/Pt$ electrode

Pt 电极上的 CO_{ad} 的 C—O 和 Pt—C 伸缩振动谱峰积分强度随电极电位变化的关系曲线。从图中可以看出, a, b 两曲线的形状相似, 变化趋势基本相同。在 -0.25 至 0.1 V 电位区间, Pt—C 和 C—O 的伸缩振动谱峰积分强度基本不变, 只是在 -0.1 至 0.1 V 的电位区间, C—O 的伸缩振动谱峰略有减弱。随着电极电位的进一步升高, 两谱峰积分强度变化幅度均显著增大, 当电极电位升至约 0.55 V 时, 两谱峰积分强度均趋近于零。由此表明, 在 -0.25 至 +0.1 V 的电位区间, CO_{ad} 基本上未进一步氧化成 CO_2 ; 但随着电极电位的进一步升高, CO_{ad} 开始被氧化消耗, 吸附在 $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ 电极表面上的 CO_{ad} 迅速减少。当电极电位升至约 0.55 V 时, CO_{ad} 则基本被氧化完全。

3 结论

本文采用循环伏安等常规电化学方法和电化学原位 SERS 技术对甲酸在 $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ 电极上的电催化氧化行为进行了研究, 成功地获得了甲酸在 $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ 电极上解离吸附的原位 SERS 谱, 为探讨甲酸分子在 $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ 电极上的电催化氧化反应历程提供了某些微观信息。研究表明, $Au_{core}@Pt_{shell}/Pt$ 电极对甲酸的氧化有较高的电催化活性和较强的 SERS 效应, 有望成为新的 SERS 活性基底, 以用于其它有机小分子电氧化行为的原位 SERS 研究。

References

- Breiter, M. W. J. *Electroanal. Chem.*, 1967, 14: 407
- Capon, A.; Parsons, R. J. *Electroanal. Chem.*, 1973, 44: 1
- Parsons, R.; VanderNoot, T. J. *Electroanal. Chem.*, 1988, 257: 9
- Beden, B.; Leger, J. M.; Lamy, C. *Modern aspects of electrochemistry*. New York: Kluwer Academic/Plenum, 1992: 97-263
- Sun, S. G.; Lin, Y.; Li, N. H.; Mu, J. Q. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 370: 273
- Sun, S. G. *Electrocatalysis*. New York: Wiley-VCH, 1998: 243-290
- Chen, Y. X.; Miki, A.; Ye, S.; Sakai, H.; Osawa, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 3680
- Rice, C.; Ha, S.; Masel, R. I.; Wieckowski, A. *J. Power Sources*, 2003, 115: 229
- Cao, P. G.; Sun, Y. H.; Gu, R. A. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 4716
- Chen, Y. X.; Heinen, M.; Jusys, Z.; Behm, R. *J. Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, 45: 981
- Bewick, A.; Kunitatsu, K.; Pons, S. B. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 216: 293
- Beden, B.; Lamy, C. In: *Spectroelectrochemistry-theory and practice*. New York: Plenum Press, 1988: 189
- Ren, B.; Huang, Q. J.; Cai, W. B. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 415: 175
- Tian, Z. Q.; Ren, B.; Mao, B. W. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 1338
- Cai, W. B.; Ren, B.; Liu, F. M.; Li, X. Q.; She, C. X.; Cai, X. W.; Tian, Z. Q. *J. Surf. Sci.*, 1998, 406: 9
- Zhong, Q. L.; Zhang, B.; Ding, Y. M.; Liu, Y. L.; Rao, G. S.; Wang, G. F.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2007, 23(9): 1432 [钟起玲, 张兵, 丁月敏, 刘跃龙, 饶贵仕, 王国富, 任斌, 田中群. *物理化学学报*, 2007, 23(9): 1432]
- Li, X. Q.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *Chem. J. Chin. Univ.*, 1998, 19(1): 120 [李筱琴, 任斌, 田中群. *高等学校化学学报*, 1998, 19(1): 120]
- Tian, Z. Q.; Ren, B.; Wu, D. Y. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 9463
- Zhong, Q. L.; Wang, X. C.; Zhang, L.; Zhang, X. H.; Xiang, J.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(12): 1960 [钟起玲, 王小聪, 章磊, 张小红, 向娟, 任斌, 田中群. *化学学报*, 2003, 61(12): 1960]
- Zhong, Q. L.; Huang, P.; Zhang, B.; Yang, X. Y.; Ding, Y. M.; Zhou, H. H.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2006, 22(3): 291 [钟起玲, 黄芑, 张兵, 杨熊元, 丁月敏, 周海辉, 任斌, 田中群. *物理化学学报*, 2006, 22(3): 291]
- Zhang, B.; Li, J. F.; Zhong, Q. L.; Ren, B.; Tian, Z. Q.; Zou, S. Z. *Langmuir*, 2005, 21: 7449
- Li, J. F.; Yang, Z. L.; Ren, B.; Liu, G. K.; Fang, P. P.; Jiang, Y. X.; Wu, D. Y.; Tian, Z. Q. *Langmuir*, 2006, 22: 10372
- Frens, G. *Nature-Phys. Sci.*, 1973, 241: 20
- Zou, S. Z.; Weaver, M. J. *Anal. Chem.*, 1998, 70: 2387
- Mrozek, M. F.; Xie, Y.; Weaver, M. J. *Anal. Chem.*, 2001, 73: 5953
- Park, S.; Yang, P. X.; Corredor, P.; Weaver, M. J. *Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 2428
- Samjeskó G. S.; Miki, A.; Ye, S.; Osawa, M. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 16559
- Gu, R. A.; Jiang, Y.; Sun, Y. H. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(1): 75 [顾仁敖, 蒋芸, 孙玉华. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(1): 75]
- Zou, S.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100: 4237
- Lambert, D. K. *J. Solid State Commun.*, 1984, 51: 297
- Miki, A.; Ye, S.; Osawa, M. *Chem. Commun.*, 2002, (14): 1500
- Columbia, M. R.; Crabtree, A. M.; Thiel, P. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114: 1231
- Chen, Y. X.; Heinen, M.; Jusys, Z.; Behm, R. *J. Langmuir*, 2006, 22: 10399