

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

阴离子特性吸附和 Pt(111)电极表面结构对乙二醇解离 吸附动力学的影响

樊友军^{1,*} 甄春花² 陈声培² 孙世刚^{2,*}

(¹广西师范大学化学化工学院, 广西 桂林 541004; ²固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 运用电化学循环伏安和程序电位阶跃方法研究了阴离子特性吸附和 Pt(111)电极表面结构对乙二醇解离吸附反应动力学的影响。结果表明, 阴离子特性吸附显著影响乙二醇的解离吸附, 在高氯酸介质中(无特性吸附)测得乙二醇解离吸附反应的初始速率 v_i 以及解离吸附物种(DA)的饱和覆盖度均明显大于硫酸溶液(发生 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ 特性吸附)中的相应值; 其平均速率 \bar{v} 随电极电位的变化呈类似火山型分布, 最大值位于 0.22 V(*vs* SCE)附近。还发现通过不同处理获得的 Pt(111)电极的不同表面结构对这一表面过程也具有显著的影响。

关键词: 乙二醇; 解离吸附; Pt(111)电极; 特性吸附; 表面结构; 表面反应动力学
中图分类号: O646; O433

Effect of Specific Adsorption of Anions and Surface Structure of Pt(111) Electrode on Kinetics of Dissociative Adsorption of Ethylene Glycol

FAN You-Jun^{1,*} ZHEN Chun-Hua² CHEN Sheng-Pei² SUN Shi-Gang^{2,*}

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, Guangxi Province, P. R. China;
²State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: The effect of specific adsorption of anions and the surface structure of a Pt(111) electrode on the kinetics of dissociative adsorption of ethylene glycol (EG) was studied using cyclic voltammetry and a programmed potential step technique. Quantitative results demonstrated that the specific adsorption of anions remarkably influenced the dissociative adsorption of EG. Both the initial reaction rate (v_i) of the EG dissociative adsorption and the saturated coverage of dissociative adsorbates, measured in perchloric acid media (without specific adsorption), are significantly larger than the corresponding values acquired in sulfuric acid media (with specific adsorption of $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$). We illustrate that the variation of the average reaction rate \bar{v} of EG dissociative adsorption on Pt(111) in perchloric acid media with an electrode potential yields a volcano-like distribution with a maximum value near 0.22 V (*vs* SCE). Furthermore, different surface structures of the Pt(111) electrode that were obtained by different treatments also significantly affect this surface process.

Key Words: Ethylene glycol; Dissociative adsorption; Pt(111) electrode; Specific adsorption; Surface structure; Surface reaction kinetics

金属单晶面电极提供了原子排列结构明确的表面模型, 在表面电化学和电催化基础研究中占据

Received: November 17, 2008; Revised: December 31, 2008; Published on Web: February 18, 2009.

*Corresponding authors. Email: youjunfan@mailbox.gxnu.edu.cn, sgsun@xmu.edu.cn; Tel: +86773-5846279, +86592-2180181.

国家自然科学基金(20673091, 20833005)和广西师范大学博士科研启动基金资助

十分重要的地位^[1]. 有机燃料分子与电催化剂表面的相互作用常常导致毒性中间体产生, 也是电催化反应中的基本过程^[2]. 对这一类表面过程动力学的深入研究涉及电化学、表面科学、动力学、燃料电池等多个领域^[3], 具有重要的价值. 乙二醇(EG)具有较高的化学能-电能转换效率, 在直接燃料电池的应用和基础理论研究中受到重视^[4-6]. 有关乙二醇电催化氧化反应机理方面的研究已有大量的文献报道^[7-18], 我们^[19]曾对硫酸介质中 Pt(111)单晶电极上乙二醇的解离吸附动力学进行了初步研究. 已知硫酸介质中的 SO_4^{2-} (HSO_4^-) 阴离子会在 Pt(111)表面上发生强烈的特性吸附^[20], 并且 Pt(111)电极的表面结构可随处理条件发生变化^[21], 这些因素必然会影响到乙二醇在 Pt(111)电极上的解离吸附反应过程. 本文结合电化学循环伏安和程序电位阶跃暂态方法, 进一步深入研究了阴离子特性吸附和 Pt(111)电极的不同表面结构对乙二醇解离吸附动力学的影响规律, 获得定量的反应动力学数据, 进一步深化了对乙二醇分子与 Pt(111)单晶表面相互作用的认识.

1 实验

Pt(111)单晶电极在本室制备^[6], 溶液由优级纯硫酸、高氯酸、分析纯乙二醇和 Milli-Q 超纯水配制. 电化学暂态实验过程由兼容 PC 微机配以 SC-11020 型过程控制接口板(北京方圆新技术发展公司)联接 XHD-I 型恒电位仪(厦门大学化学系研制)进行控制. 自行研制的软件允许以最快每点 $35 \mu\text{s}$ 的速率记录数据, 并完全实现对恒电位仪各种工作状态的实时控制, 以及按要求进行数据解析. 以饱和甘汞电极(SCE)作参比. 每次测量前用 Clavilier 方法^[22]

处理 Pt(111)电极, 即用氢-氧焰进行回火并在空气(Pt(111)-I)或 Ar- H_2 (4:1)气流(Pt(111)-II)中冷却到室温, 随后在一滴超纯水的保护下转入电解池中. 测量在室温(20 °C)下进行.

2 结果与讨论

图 1 给出 Pt(111)-I 电极在 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EG + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 溶液中于 0.10 V 极化 2 min 后扫描两周得到的 $j-E$ 曲线(图 1 曲线 b), 和随后记录的电位循环扫描至稳定的曲线(图 1 曲线 c), 以及纯电解质溶液($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4)中记录的表征 Pt(111)-I 电极特征的循环伏安曲线(图 1 曲线 a). 比较 -0.24 至 0.07 V 电位区间的曲线 a 和 b 可知, 在电位于 0.10 V 极化 2 min 期间, 乙二醇在电极表面发生解离吸附(DA: dissociative adsorbates)并累积一定量的解离吸附产物, 抑制了氢的吸脱附电流. 曲线 b 第一周中, 当电位正向扫描(PGPS: positive going potential scan)高于 0.12 V 时开始出现 DA 的氧化电流, 并在 0.41 V 处给出一个较尖锐且不对称的电流峰($235 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$). 随后的负向电位扫描(NGPS: negative going potential scan)中, 可在 0.16 至 0.56 V 的较宽电位区间观察到较弱的氧化电流($74 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), 对应溶液中乙二醇的直接氧化, 同时氢吸脱附区间的电流增加且几乎恢复到曲线 a 的状态, 说明累积的 DA 已在 PGPS 中完全氧化, 并且在连续电位扫描中乙二醇解离产生的 DA 量较少. 但从第二周 PGPS 的曲线 b 中, 分别在 0.32 和 0.40 V 处出现两个较小的 DA 氧化电流峰(101 和 $116 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), 且随着电位循环扫描的连续进行, 这两个氧化电流峰均逐渐降低, 直至达到扫描稳定的曲线 c 的状态(对应

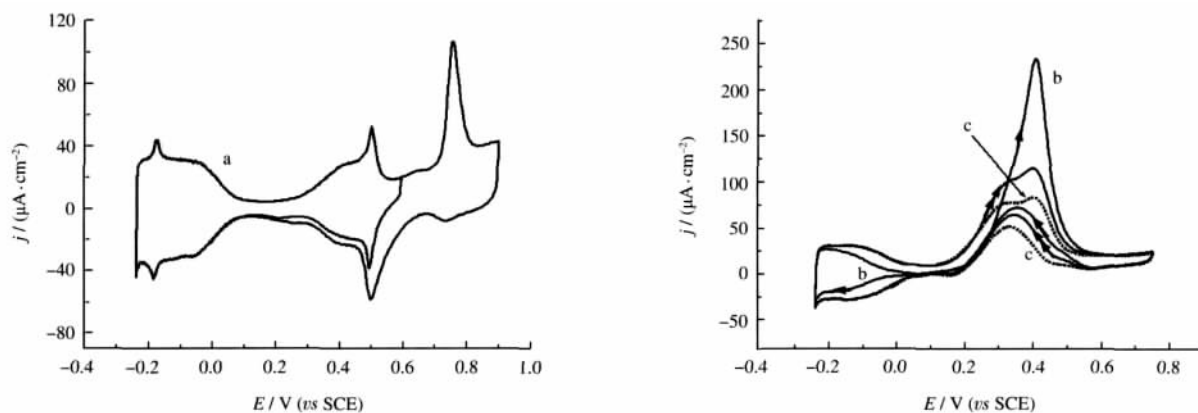


图 1 高氯酸介质中 Pt(111)-I 电极的循环伏安(CV)曲线

Fig.1 Cyclic voltammograms (CV) of Pt(111)-I electrode in HClO_4 solution

(a) the CV recorded in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 solution, (b) $j-E$ curve obtained after a stay of 2 min at 0.1 V, (c) the stable CV for EG oxidation on Pt(111)-I in $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EG + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 solution; sweep rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

的峰电流分别为 77 和 85 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). 另外, 当溶液中存在乙二醇时, 曲线 a 位于 -0.18 V 处的一对可逆的电流峰总是被抑制, 这对电流峰归因于 Pt(111)-I 电极表面缺陷(台阶)位上的氢吸脱附, 表明 EG 解离产生的 DA 物种将优先吸附在 Pt(111)-I 表面的缺陷(台阶)位上而使这些表面位受到毒化. 曲线 a 位于 0.23 到 0.56 V 电位范围内对称的可逆电流峰归因于 Pt(111)-I 表面上 OH 的吸脱附^[23], 这与 DA 和 EG 氧化的电位区间一致, 说明 DA 和 EG 的氧化过程需要电极表面上活性物种 OH 的参与, 并且随着表面上吸附 OH 量的增加, DA 氧化的速率增大.

我们采用自行设计的电位阶跃程序^[19]定量研究了高氯酸介质中乙二醇在 Pt(111)-I 电极表面的解离吸附动力学. 图 2 为吸附电位 $E_{\text{ad}}=0.10\text{ V}$ 时在不同吸附时间 t_{ad} 下所获得的 $j-t$ 暂态曲线, 虚线为 $t_{\text{ad}}=5\text{ ms}$ 时相同吸附电位下对应的 $j-t$ 曲线. $t_{\text{ad}}=5\text{ ms}$ 时的电流主要包含双电层充电, 氧化电位 E_{ox} 下 Pt(111)-I 表面氧的吸附和乙二醇的氧化, 由于乙二醇的浓度很低, 其氧化电流为乙二醇的浓差极限扩散电流并很快趋近于零. 随着 t_{ad} 逐步增加, 乙二醇解离产生的吸附于 Pt(111)-I 上的 DA 增多, $j-t$ 暂态曲线首先为双电层充电电流, 当双电层充电完成(电流急骤下降)以后才给出 DA 的氧化电流. 氧化电流随 t_{ad} 增大而增加, 当 $t>150\text{ ms}$ 以后氧化电流趋近于零. 前期的电化学原位红外光谱研究已经检测到 DA 为吸附态 CO 物种^[3,24]. 因此, 每个 t_{ad} 下吸附态 CO 的氧化电量 Q_{ad} 可从 $j-t$ 曲线积分得到

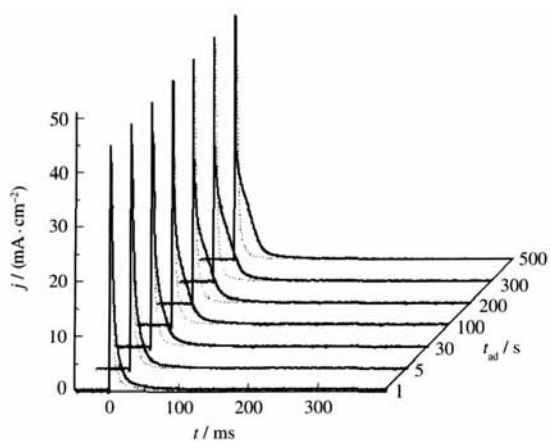


图 2 $E_{\text{ad}}=0.10\text{ V}$ 时几个不同吸附时间 t_{ad} 下的 $j-t$ 暂态曲线
Fig.2 $j-t$ transient curves obtained at fixed $E_{\text{ad}}=0.10\text{ V}$ for various t_{ad}

Pt(111)-I electrode in $2\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ EG}+0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HClO}_4$ solution, the dotted line recorded at $t_{\text{ad}}=5\text{ ms}$

$$Q_{\text{ad}}(E_{\text{ad}}, t_{\text{ad}}) = \int_{t_{\text{a}}}^{150\text{ ms}} [j(E_{\text{ad}}, t_{\text{ad}}, t) - j(E_{\text{ad}}, t_{\text{ad}}=5\text{ ms}, t)] dt \quad (1)$$

式中 t_{dl} 为双层电容充电完成的时间.

HClO_4 介质中 $E_{\text{ad}}=0.10\text{ V}$ 时 Q_{ad} 随 t_{ad} 的变化如图 3. 可以看到, 一定吸附时间 t_{ad} 内, Q_{ad} 首先呈线性较快增长, 随 t_{ad} 进一步增加, Q_{ad} 增长速率渐慢, 最后趋向于饱和值. 显然 Q_{ad} 随 t_{ad} 线性增长部分的斜率(S_i , 如图中的 $Q_{\text{ad}}-t_{\text{ad}}$ 曲线所示)表征了乙二醇在洁净 Pt(111)-I 表面解离吸附的初始反应速率 v_i ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), 从图中测得 $S_i=6.12\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. 一个吸附态 CO 氧化给出两个电子, 同时考虑到一个 EG 分子解离产生两个 CO_{ad} 分子, 因此由下式计算 v_i

$$v_i = 10^{-6} S_i / (4F) \quad (2)$$

式中 F 为法拉第常数 ($9.64846\times 10^4\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$). 从而得到 $E_{\text{ad}}=0.10\text{ V}$ 时, v_i 为 $1.59\times 10^{-11}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. 这个值远远大于 Pt(111)-I 电极在相同吸附电位下于 $2\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ EG}+0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 v_i ($2.18\times 10^{-12}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[19]). 从图 3 中还可以观察到, 当 $t_{\text{ad}}>200\text{ s}$ 后, Q_{ad} 几乎趋近于饱和值 Q_{ad}^{s} ($215.19\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), 相应的 DA 饱和覆盖度 $\theta_{\text{DA}}^{\text{s}}$ 可依下式得到

$$\theta_{\text{DA}}^{\text{s}} = [Q_{\text{ad}}^{\text{s}} / Q_{\text{CO}}^{\text{s}}] \times \theta_{\text{CO}}^{\text{s}} \quad (3)$$

上式中 Q_{CO}^{s} 为 Pt(111) 表面直接吸附 CO 达饱和时的氧化电量, 测得 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HClO}_4$ 溶液中 Q_{CO}^{s} 的值为 $324\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 CO 饱和吸附时的覆盖度 $\theta_{\text{CO}}^{\text{s}}=0.67$ ^[25], 从而得到 $\theta_{\text{DA}}^{\text{s}}=0.44$, 此值也明显大于 H_2SO_4 介质中相应条件的 $\theta_{\text{DA}}^{\text{s}}$ (0.17)^[19]. 这些结果表明, SO_4^{2-} (HSO_4^-) 阴离子的特性吸附对 Pt(111) 电极表面上 EG 解离吸附的初始速率 v_i 和 DA 饱和覆盖度 $\theta_{\text{DA}}^{\text{s}}$ 均产

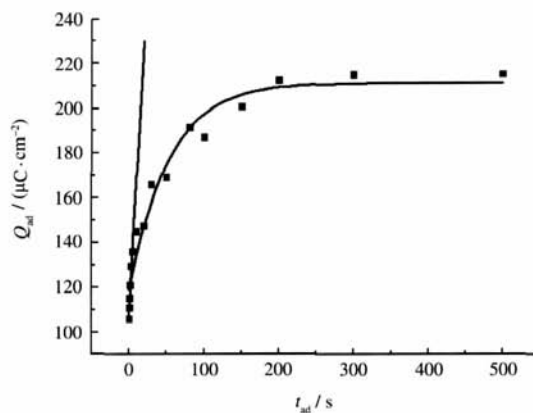


图 3 $E_{\text{ad}}=0.10\text{ V}$ 时 HClO_4 介质中 Q_{ad} 随 t_{ad} 的变化
Fig.3 Variation of Q_{ad} with t_{ad} for $E_{\text{ad}}=0.10\text{ V}$ in HClO_4 solution

Pt(111)-I electrode in $2\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ EG}+0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HClO}_4$ solution

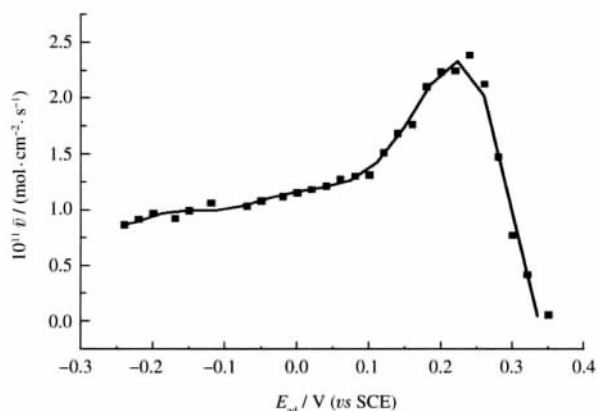


图4 高氯酸介质中 Pt(111)-I 上 EG 解离吸附的平均速率(30 s 区域)随 E_{ad} 的分布

Fig.4 Distribution of average rate \bar{v} (for a period of 30 s) of dissociative adsorption of EG on Pt(111)-I with E_{ad}

$2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EG} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ solution

生较大影响, 它们与 EG 之间的竞争吸附使这两个值明显减小。

图 4 给出吸附时间 $t_{ad}=30.0 \text{ s}$ 时, 乙二醇在 Pt(111)-I 表面上解离吸附的平均速率 $\bar{v}(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$ 随 E_{ad} 的变化. 其中 \bar{v} 的值通过下式计算得到

$$\bar{v}(E_{ad}) = \frac{Q_{ad}(E_{ad}, t_{ad}=30.0 \text{ s}) \times 10^{-6}}{4F} \quad (4)$$

由图可知, 在 E_{ad} 从 -0.24 增大到 0.35 V 区间, \bar{v} 随 E_{ad} 的变化呈类似火山型分布的规律, 其最大值位于 0.22 V 附近, 为 $2.35 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. 以 $E_{ad}=0.22 \text{ V}$ 为分界, 无论当 E_{ad} 逐渐减小或增大, \bar{v} 都下降. 但是我们发现图 4 中的曲线无论在形状还是 \bar{v} 值的大小上都与 H_2SO_4 介质中的结果^[19]存在着较大差别, H_2SO_4 介质中, \bar{v} 随 E_{ad} 变化的火山型分布曲线形状比较对称, 其最大值位于 0.10 V 附近, 为 $1.95 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. 而在 HClO_4 介质中曲线的形状不对称, 当 E_{ad} 小于 0.22 V 时, 曲线在 0.10 V 处存在一个转折, 在电位低于 0.10 V 时, 乙二醇的解离吸附受到与之发生竞争的氢吸附的影响, 一定程度上使 Pt(111) 表面上的吸附态 DA 的量减小且随着电位的升高增加的趋势较平缓, 而在电位高于 0.10 V 后, 由于溶液中不存在阴离子的竞争吸附, 导致 Pt(111)-I 表面上吸附态 DA 的量随着电位的升高而急剧增加. 当 E_{ad} 大于 0.22 V 时, 由于 Pt(111) 表面上的吸附态 DA 已开始明显氧化而使 Pt(111) 表面上的吸附态 DA 量迅速减小, 当电位大于 0.35 V 时接近于零, 这表明在此吸附电位范围内, 乙二醇在 Pt(111)-I 电极上的解离吸附速率很小。

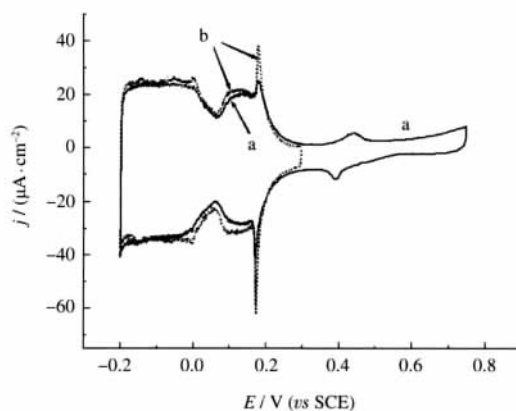


图5 硫酸介质中不同冷却气氛处理的 Pt(111) 电极的循环伏安图比较

Fig.5 Comparison of cyclic voltammograms of Pt(111) pretreated by using different cooling atmosphere in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution

(a) Pt(111)-I: recorded between -0.20 and 0.75 V ; (b) Pt(111)-II: recorded between -0.20 and 0.30 V ; sweep rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

值得注意的是, 上述实验数据都是当 Pt(111) 电极经过氢氧焰回火后在空气中冷却而得到的. Clavilier 等人指出 Pt(111) 在不含氧的气氛中冷却可以获得平整有序的表面结构^[26]. Pt(111) 表面结构的差异必然会对 EG 解离吸附动力学产生较大的影响. 为了深入研究 Pt(111) 电极的表面结构对 EG 解离吸附动力学的影响, 在下面的实验中我们使用 $\text{Ar-H}_2(4:1)$ 气流对回火后的 Pt(111) 电极进行冷却处理(记为 Pt(111)-II). 图 5 给出 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中经不同冷却气氛处理的 Pt(111) 电极的循环伏安图比较. 可以看到与 Pt(111)-I 电极比较, Pt(111)-II 电极明显增大了 0.06 到 0.20 V 区间 $\text{SO}_4^{2-}(\text{HSO}_4^-)$ 吸脱附的“蝴蝶形”峰以及位于 0.18 V 处的尖锐电

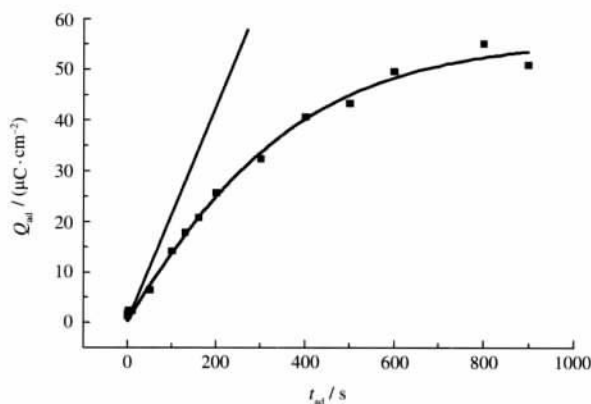


图6 $E_{ad}=0.10 \text{ V}$ 时 Pt(111)-II 电极 Q_{ad} 随 t_{ad} 的变化
Fig.6 Variation of Q_{ad} with t_{ad} for Pt(111)-II when $E_{ad}=0.10 \text{ V}$

condition: $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EG} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution

表 1 不同表面结构的 Pt(111)上 EG 解离吸附的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of EG dissociative adsorption on Pt(111) with different surface structures

Pt(111)	$S/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$	$10^{12}v_i/(\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$	$Q_{\text{ad}}^s/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$	θ_{DA}^s
Pt(111)-I	0.84 ^[19]	2.18 ^[19]	80.94 ^[19]	0.17 ^[19]
Pt(111)-II	0.21	0.54	53.02	0.11

experimental condition: $E_{\text{ad}}=0.10\text{ V}$, $2\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ EG}+0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ solution; S : the slope of linear relationship in the initial part of $Q_{\text{ad}}\text{ vs }t_{\text{ad}}$ curve; v_i : the initial rate of EG dissociative adsorption on Pt(111); Q_{ad}^s : the maximum of DA oxidation charge at a given E_{ad} ; θ_{DA}^s : the saturated coverage of DA.

流峰, 对应 Pt(111)表面的长程有序特征得到明显增强, 这一结果与 Kolb 等人用 $\text{CO}+\text{N}_2$ 气流冷却制备的 Pt(111)电极的 CV 相似^[21]. 图 6 给出 $2\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ EG}+0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中 Pt(111)-II 电极在 $E_{\text{ad}}=0.10\text{ V}$ 时 Q_{ad} 随 t_{ad} 的变化. $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中 Pt(111)-II 单晶表面上直接吸附 CO 达饱和时的 Q_{CO}^s 和 θ_{CO}^s 值见文献^[25], 所得各参数的计算结果列于表 1. 从表中可知, Pt(111)-II 表面上 EG 解离吸附的初始速率远小于在 Pt(111)-I 上获得的相应值.

此外, Pt(111)-II 表面上 DA 的饱和覆盖度 θ_{DA}^s 也比 Pt(111)-I 表面略小. 这些结果指出, 平整规则的 Pt(111)-II 表面对 EG 解离吸附的反应活性低于表面缺陷位较多的 Pt(111)-I 电极.

3 结论

本文的研究结果指出, $\text{SO}_4^{2-}(\text{HSO}_4^-)$ 阴离子的特性吸附和 Pt(111)单晶电极不同的表面结构均对乙二醇的解离吸附动力学具有明显影响. 高氯酸介质中乙二醇在 Pt(111)电极上解离吸附的平均速率 \bar{v} 随电极电位的变化呈类似火山型分布的规律, 但曲线的形状、峰位以及 \bar{v} 值的大小等都与 H_2SO_4 介质中的结果存在着较大差别. 在不存在阴离子特性吸附的高氯酸介质中, 乙二醇解离吸附反应的初始速率 v_i 以及相应吸附电位下的 DA 饱和值和饱和覆盖度均明显大于硫酸介质中的相应值. 此外, 还发现平整规则的 Pt(111)表面降低了 EG 解离吸附的初始速率和 DA 饱和覆盖度, 即较多表面缺陷位的 Pt(111)(Pt(111)-I)具有更高的反应活性. 本研究结果对于深入认识乙二醇与 Pt 电催化剂表面的相互作用规律具有重要价值.

References

- Kolb, D. M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**: 1162
- Sun, S. G.; Fan, Y. J. *Frontiers in physical chemistry of solid*

- surfaces. Xiamen: Xiamen University Press, 2006: 175–226 [孙世刚, 樊友军. 固体表面物理化学若干研究前沿. 厦门: 厦门大学出版社, 2006: 175–226]
- Fan, Y. J.; Zhou, Z. Y.; Zhen, C. H.; Fan, C. J.; Sun, S. G. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**: 4659
- Livshits, V.; Philosoph, M.; Peled, E. *J. Power Sources*, **2008**, **178**: 687
- Demarconnay, L.; Brimaud, S.; Coutanceau, C.; Leger, J. M. *J. Electroanal. Chem.*, **2007**, **601**: 169
- Sun, S. G.; Chen, A. C.; Huang, T. S.; Li, J. B.; Tian, Z. W. *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, **340**: 213
- Hahn, F.; Beden, B.; Kadirgan, F.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, **216**: 169
- Christensen, P. A.; Hamnett, A. *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, **260**: 347
- Leung, L. W. H.; Weaver, M. J. *Langmuir*, **1990**, **6**: 323
- Chen, A. C.; Sun, S. G. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1994**, **15**(3): 401 [陈爱成, 孙世刚. 高等学校化学学报, **1994**, **15**(3): 401]
- Chen, A. C.; Sun, S. G. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1994**, **15**(4): 548 [陈爱成, 孙世刚. 高等学校化学学报, **1994**, **15**(4): 548]
- Gootzen, J. F. E.; Visscher, W.; Vanveen, J. A. R. *Langmuir*, **1996**, **12**: 5076
- Dailey, A.; Shin, J.; Korzeniewski, C. *Electrochim. Acta*, **1998**, **44**: 1147
- Cherstiouk, O. V.; Savinova, E. R.; Kozhanova, L. A.; Parmon, V. *N. React. Kinet. Catal. Lett.*, **2000**, **69**: 331
- Wieland, B.; Lancaster, J. P.; Hoaglund, C. S.; Holota, P.; Tornquist, W. J. *Langmuir*, **1996**, **12**: 2594
- Gootzen, J. F. E.; Wonders, A. H.; Cox, A. P.; Visscher, W.; van Veen, J. A. R. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, **127**: 113
- de Lima, R. B.; Paganin, V.; Iwasita, T.; Vielstich, W. *Electrochim. Acta*, **2003**, **49**: 85
- Wang, H.; Zhao, Y.; Jusys, Z.; Behm, R. J. *J. Power Sources*, **2006**, **155**: 33
- Fan, Y. J.; Fan, C. J.; Zhen, C. H.; Chen, S. P.; Sun, S. G. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2004**, **20**(4): 382 [樊友军, 范纯洁, 甄春花, 陈声培, 孙世刚. 物理化学学报, **2004**, **20**(4): 382]
- Faguy, P. W.; Markovic, N.; Ross, P. N. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, **140**: 1638
- Kibler, L. A.; Cuesta, A.; Kleinert, M.; Kolb, D. M. *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, **484**: 73
- Clavilier, J.; Fame, R.; Guinet, G.; Durand, R. *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, **107**: 205
- Markovic, N. M.; Ross, P. N. *Electrochim. Acta*, **2000**, **45**: 4101
- Fan, Y. J.; Zhou, Z. Y.; Fan, C. J.; Zhen, C. H.; Chen, S. P.; Sun, S. G. *Chin. Sci. Bull.*, **2005**, **50**(18): 1995 [樊友军, 周志有, 范纯洁, 甄春花, 陈声培, 孙世刚. 科学通报, **2005**, **50**(18): 1995]
- Gómez, R.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; Weaver, M. J. *Surf. Sci.*, **1998**, **410**: 48
- Clavilier, J.; Achi, K. E.; Petit, M.; Rodes, A.; Zamakhchari, M. A. *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, **295**: 333