

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 刺状 Pd 纳米粒子的室温合成及其对乙醇氧化的电催化性能

许加欣 姜艳霞\* 廖洪钢 陈声培 孙世刚\*

(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:** 室温下以氯化胆碱为稳定剂, 用化学还原法合成了刺状 Pd 纳米粒子( $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ ). 透射电子显微镜和电化学循环伏安研究结果表明  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  具有较高密度的台阶位, 与商业 Pd 黑催化剂相比较,  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  对乙醇氧化的电催化活性显著提高, 氧化电流密度是商业 Pd 黑催化剂的 1.2 倍( $-0.40 - -0.30 \text{ V}$ ) – 1.5 倍( $-0.65 - -0.40 \text{ V}$ ), 起始氧化电位和峰电位均负移 50 mV. 相同电流密度下,  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  催化剂对乙醇的氧化电位均更低.

**关键词:** 电催化; 刺状结构; Pd 纳米粒子; 台阶位; 乙醇氧化

中图分类号: O646

## Room Temperature Synthesis of Thorn-Like Pd Nanoparticles and Their Enhanced Electrocatalytic Property for Ethanol Oxidation

XU Jia-Xin JIANG Yan-Xia\* LIAO Hong-Gang CHEN Sheng-Pei SUN Shi-Gang\*

(State 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:** Thorn-like Pd nanoparticles ( $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ ) were synthesized at room temperature by a reduction of  $\text{PdCl}_2$  with L-ascorbic acid and with choline chloride as a stabilizer. Characterization of  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  by transmission electron microscopy and cyclic voltammetry indicated that the synthesized  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  has a relatively high density of surface step sites. By comparison with the commercially available Pd black catalyst,  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  exhibits better catalytic activity towards ethanol oxidation. The oxidation current density on  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  was 1.2 times ( $-0.40 - -0.30 \text{ V}$ ) – 1.5 times ( $-0.65 - -0.40 \text{ V}$ ) as that on Pd black, and the onset potential and the peak potential of ethanol oxidation both shifted 50 mV in the negative direction. The oxidation potential of ethanol on  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  is lower at the same current density.

**Key Words:** Electrocatalysis; Thorn-like structure; Pd nanoparticle; Step site; Ethanol oxidation

纳米粒子因在光学、催化、生物诊断、表面增强拉曼效应等方面具有独特的性能而被广泛研究<sup>[1]</sup>; 贵金属材料是催化领域广泛使用的催化剂, 为提高其利用率贵金属纳米粒子的合成和应用成为重要的研究热点之一<sup>[2-3]</sup>. 当前 Pd 纳米粒子对甲酸<sup>[4]</sup>和乙醇<sup>[5]</sup>电催化氧化引起了人们广泛的兴趣. Tian 等<sup>[6]</sup>用电化学方法制备出具有开放结构的二十四面体纳米晶体, 此晶体含有高密度的台阶原子, 具有很高的催

化活性和稳定性, 显示出形状和结构控制合成金属纳米催化剂的重大意义. 近年来 Xia 研究组<sup>[7-10]</sup>采用液相化学还原法合成了一系列不同结构的 Pd 纳米粒子: 如通过  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{O}_2$  对 Pd 的刻蚀作用, 合成了{111}晶面的三角形和六边形的 Pd 纳米片; 利用柠檬酸根对 Pd 氧化刻蚀的阻碍作用, 合成了 Pd 二十面体和 Pd 纳米棒等结构的 Pd 纳米晶体. 在液相化学还原中, 表面活性剂或添加剂具有重要作用, 通

Received: February 10, 2010; Revised: April 24, 2010; Published on Web: May 28, 2010.

\*Corresponding authors. Email: yxjiang@xmu.edu.cn, sgsun@xmu.edu.cn, Tel: +86-592-2180181.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20833005, 20873116, 60936003) and Supramolecular Structure and Materials, State Key Laboratory, China (SKLSSM200910).

国家自然科学基金(20833005, 20873116, 60936003)和超分子结构和材料国家重点实验室(SKLSSM200910)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

过表面活性剂等的择优吸附,能制备出不同晶面结构的纳米金属晶体.但是另一方面表面活性剂如:聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚甲基丙烯酸、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)等,因在纳米粒子表面发生强的化学吸附而不易除去,使得合成的金属纳米晶体表面大多吸附有稳定剂,这极大地限制了对纳米粒子催化性能的后续研究.由于在晶体生长过程中氯化胆碱( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ )可选择性地吸附在晶核的不同晶面上<sup>[11]</sup>,并且可在水溶液和乙醇中溶解而很容易通过离心分离而除去,因此以氯化胆碱为稳定剂既可以实现控制合成,又不影响所合成纳米粒子的电化学催化活性.

本文提出并实现在水溶液中以氯化胆碱为稳定剂合成  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  的方法.以  $\text{PdCl}_2$  为前驱体,抗坏血酸为还原剂,氯化胆碱做稳定剂,在水溶液中室温下制备出  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ .通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)以及电化学循环伏安法(CV)和电位阶跃等方法对  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  进行表征,并比较了  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  和商业 Pd 黑对乙醇氧化的电催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

氯化钯( $\text{PdCl}_2$ , 国药试剂),氯化胆碱(上海百灵威)、抗坏血酸(国药试剂)、无水乙醇(国药试剂),以上试剂均为分析纯,氢氧化钠(优级纯),商业 Pd 黑催化剂(美国 Johnson Matthey, 99%).所有溶液均用 Mili-Q 超纯水( $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )配制.电化学实验在上海辰华仪器厂生产的 CHI631 型电化学工作站上进行.纳米粒子的形貌观察在日立 S-4800 冷场发射电子显微镜(S-4800 SEM)上进行,结构表征在荷兰 Philips-FEI 公司生产的 TECNAI F-30 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)上进行,高分辨像的观察及选区电子衍射(SAED)实验均在 HRTEM 上进行.纳米粒子的 X 射线衍射实验在荷兰帕纳科公司生产的 X'pert PRO 型多功能衍射仪上进行.

### 1.2 钯纳米粒子的合成

$\text{PdCl}_2$  为前驱体,氯化胆碱做稳定剂,抗坏血酸为还原剂,三种物质的摩尔比为 1:300:13.具体步骤为:按比例称取适量  $\text{PdCl}_2$ 、氯化胆碱固体配制成为  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{PdCl}_2$ -氯化胆碱溶液,于室温( $30^\circ\text{C}$ )向  $\text{PdCl}_2$ -氯化胆碱溶液中滴加抗坏血酸,搅拌 30 min 后黄色溶液变为灰黑色.产物经离心分离,无水乙醇洗涤离心 3 次后得到  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ .

### 1.3 实验方法

合成的  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  样品经超声分散后,取少许滴于导电玻璃上使溶剂自然晾干,用 SEM 对纳米粒子的尺寸和形貌进行表征.同样将样品经超声分散,以铜网捞取,自然晾干后以 TEM 进行高分辨观测及选区电子衍射分析.将所制得的  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  在玻片上涂膜,自然干燥后得到的样品用于做 XRD 实验,扫描范围  $20^\circ$ – $90^\circ$ .

电化学实验采用循环伏安法和电位阶跃法,玻碳电极依次用 5、1、0.3  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  研磨粉依次抛光并超声清洗,再将制备的  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  样品超声分散后滴至玻碳电极表面,使其均匀铺展,自然晾干作为工作电极,辅助电极为铂黑电极,参比电极为饱和甘汞电极.所有电化学表征实验均在  $30^\circ\text{C}$  下进行,对比实验中用到的 Pd 黑电极以同样的方法制备.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Pd 纳米粒子的电镜表征

图 1a 为  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  的 SEM 图,插图为局部放大图,从图中可以看出 Pd 纳米粒子呈现单分散分布,90% 为不规则的刺状,粒子尺寸约为 160 nm;其边角为刺状,内部尺寸约为 30 nm,表面有皱褶.从局部放大的 SEM 图(图 1b)可以清晰地观察到单个纳米粒子边缘的刺及表面的皱褶.图 1(c–d)为  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  的 SAED 和 HRTEM 图.SAED 图上点状的花样衍射图案表明  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  仍为单晶结构.从  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  边缘的 HRTEM 图中可看到清晰的原子像和连续的晶格条纹,晶格条纹间距为 0.228 nm,对应于 Pd 的(111)晶面间距,此外还可从图 1d 边缘处(见箭头所示)观察到一系列台阶.有人<sup>[12–13]</sup>研究了以 CTAB 为稳定剂合成 Pd 纳米粒子时 Cl<sup>-</sup>的影响,由于 Cl<sup>-</sup>具有氧化刻蚀的作用,形成了纳米枝晶结构.本研究中氯化胆碱中的氯离子在晶体生长过程中通过氧化刻蚀作用形成了具有台阶位的  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ ,同时水溶性氯化胆碱稳定剂很容易通过洗涤而除去,使得后续的电化学性质不受稳定剂的干扰,因此我们推测所合成的  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  具有高的催化活性.

### 2.2 Pd 纳米粒子的 XRD 表征

Pd 纳米粒子的 XRD 分析结果如图 2 所示,较尖锐的五个峰分别对应于面心立方(fcc)金属 Pd 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)的晶面衍射(JCPDS Card No. 05-0681),图中没有观察到任何其它的杂质峰,结合 X射线能量散射谱(EDX)元素分析结果

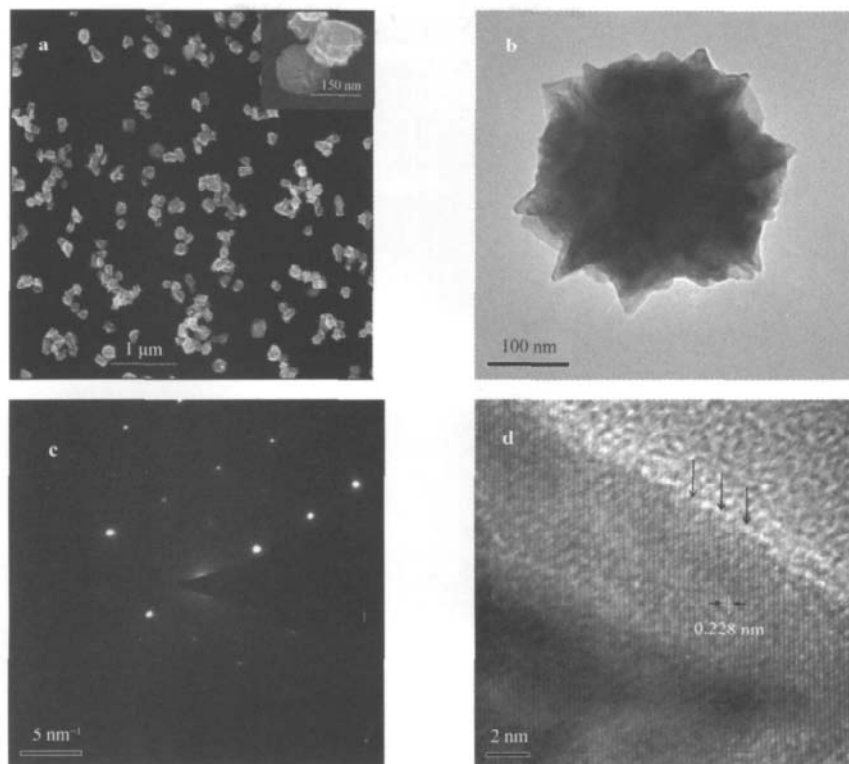


图1  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  的 SEM 图(a), 单个  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  的 TEM 图(b)和 SAED 图(c),  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  边缘的 HRTEM 图(d)  
Fig.1 SEM image of  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  (a), TEM image (b) and SAED pattern of an individual  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  (c), HRTEM image of a selected corner of  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  (d)

(未给出), 说明所合成的  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  由纯 Pd 组成.

### 2.3 Pd 纳米粒子对乙醇氧化的电催化性能

图 3 中实线和虚线分别为  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ 、商业 Pd 黑电极在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  中的循环伏安曲线(CV). 电流密度用单位活化面积的电流表示, 即电流除以相应的电化学活性面积, 电化学活性面积通过积分图 3 的  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  CV 曲线中 Pd 氧化物的还原电量并除以单层 Pd 氧化物的还原电量( $424 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ )得到<sup>[14]</sup>. 在图 3 中,  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  与商业 Pd 黑给出不同于本体 Pd 的表

面氢吸脱附过程<sup>[15]</sup>, 我们观察到 $-0.16$ 、 $-0.10$  和 $-0.02$  V 左右对应不同晶面结构的氢吸脱附电流峰, 与商业 Pd 黑催化剂相比,  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  催化剂上位于 $-0.02$  V 的氢吸脱附峰电流强度明显增大, 表明  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  与商业 Pd 黑催化剂具有不同的表面结构. 此外  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  和商业 Pd 黑催化剂在 $0.42$  V 时开始氧化, 形成表面氧吸

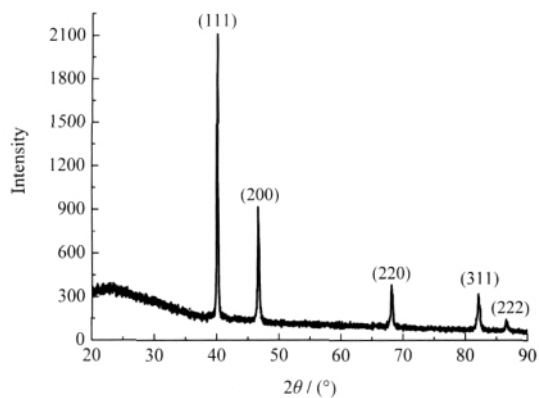


图2  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  的 XRD 图  
Fig.2 XRD pattern of  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$

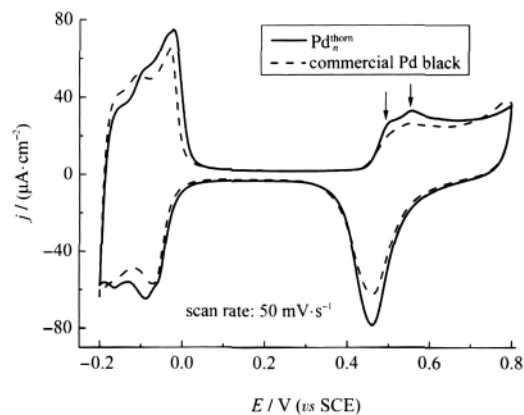


图3  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  (实线)和商业 Pd 黑(虚线)催化剂在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安图  
Fig.3 Cyclic voltammogram of  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  (solid line) and commercial Pd black (dash line) catalysts in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution

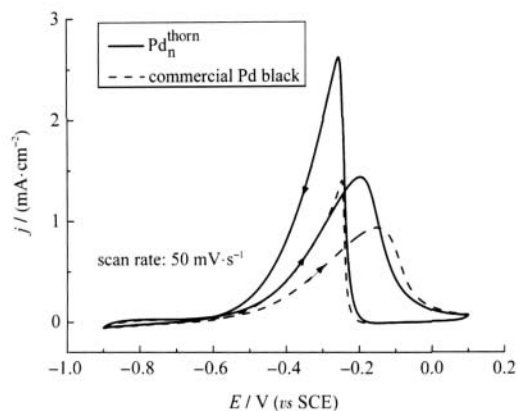


图4  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  (实线)和商业Pd黑(虚线)催化剂在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}+0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 溶液中的循环伏安曲线图

Fig.4 Cyclic voltammogram of  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  (solid line) and commercial Pd black (dash line) catalysts in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}+0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solution

物种,  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  催化剂上氧区的电流密度明显高于商业Pd黑, 在 $0.5 \text{ V}$ 左右的氧化还原峰为 $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ 的氧化还原峰, 氧化反应过程中, 在 $0.49$ 和 $0.55 \text{ V}$ 处给出两个明显的氧吸附电流峰, 对应于台阶位上Pd氧化物的逐步生成; 还原反应过程中在 $0.46 \text{ V}$ 左右给出Pd氧化物的还原电流峰, 与Pd(711)的循环伏安图中氧区的特征<sup>[16]</sup>相似, 表明所合成的 $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ 催化剂具有一定的高指数晶面结构特征。

不同Pd单晶面对乙醇电氧化的催化活性存在着显著差异, 高指数晶面由于含高密度台阶位其催化活性高于低指数晶面<sup>[17]</sup>。我们合成的 $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ 催化剂具有一定的台阶位, 可以预期其对乙醇电氧化具有

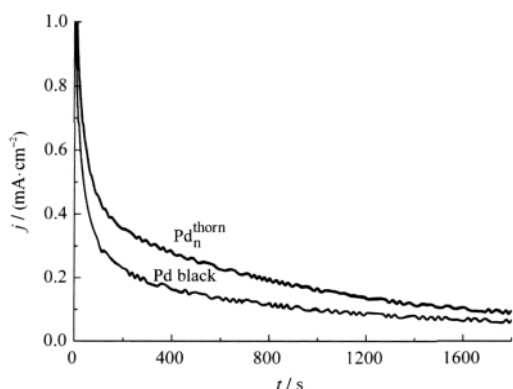


图5 乙醇在 $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ 和Pd黑催化剂上氧化的电流密度-时间( $j-t$ )曲线

Fig.5 Current density-time ( $j-t$ ) curves of ethanol oxidation on  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  and commercial Pd black catalysts measured at  $-0.30 \text{ V}$ , in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}+0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$  solution

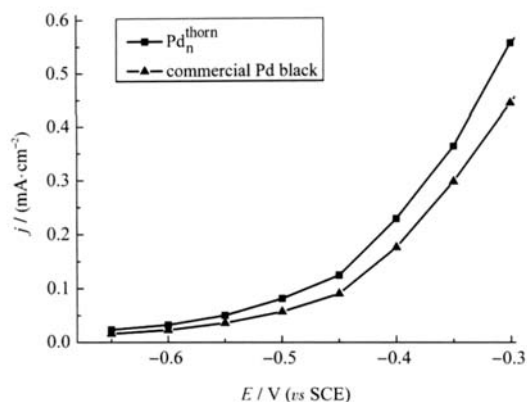


图6 乙醇在 $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ 和Pd黑催化剂上稳态氧化电流密度-电位图

Fig.6 Potential-dependent steady-state current density of  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  and commercial Pd black catalyst current density at 60 s in the  $j-t$  curve

高的电催化活性。电催化性质测试前, 首先将制得的电极在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行循环伏安扫描以清洁电极, 然后将电极转入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}+0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 溶液中, 用电化学循环伏安法和计时电流法进行研究。图4为 $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ 和商业Pd黑催化剂在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}+0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 溶液中CV曲线。从图中可以看到, 正向电位扫描中 $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ 催化剂上乙醇氧化的起始电位为 $-0.52 \text{ V}$ , 而商业Pd黑催化剂在 $-0.47 \text{ V}$ 后才观察到明显的氧化电流, 显然,  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ 对乙醇氧化的起始电位比商业Pd黑催化剂提前了 $50 \text{ mV}$ ; 此外测得正向电位扫描中 $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ 催化剂上氧化峰电位为 $-0.20 \text{ V}$ , 峰电流为 $1.50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 负向电位扫描中氧化峰电位为 $-0.27 \text{ V}$ , 峰电流为 $2.52 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; 而商业Pd黑催化剂的相应值为 $-0.15 \text{ V}$ 、 $0.91 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $-0.25 \text{ V}$ 、 $1.40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。可见,  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ 催化剂对乙醇氧化的催化活性明显高于商业Pd黑催化剂。

为了考察电催化剂的稳定性, 图5比较了 $-0.30 \text{ V}$ 时 $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ 和商业Pd黑催化剂上乙醇氧化的 $j-t$ 曲线, 可看到 $1800 \text{ s}$ 时 $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ 的催化活性仍然高于商业Pd黑催化剂。图6给出 $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ 和商业Pd黑催化剂 $j-t$ 曲线上 $60 \text{ s}$ 时的电流密度随电极电位的变化曲线( $j-E$ ), 可以观察到在 $-0.65 - -0.30 \text{ V}$ 的动力学控制电位区间,  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ 催化剂对乙醇的催化活性始终优于商业Pd黑催化剂,  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ 上的氧化电流密度是商业Pd黑催化剂的 $1.2$ 倍( $-0.40 - -0.30 \text{ V}$ ) -  $1.5$ 倍( $-0.65 - -0.40 \text{ V}$ )。同一电流密度下 $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ 催化剂上氧化电位更低。以上结果表明所合成的 $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ 催化剂

具有很高的电催化活性和稳定性.

### 3 结 论

在室温下以氯化胆碱为稳定剂, 氯化钯为前驱体, 抗坏血酸为还原剂制备刺状 Pd 纳米粒子 ( $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ ), HRTEM 和 CV 表征  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  具有一定的台阶位. 电化学循环伏安法和电位阶跃法研究表明  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  催化剂对乙醇氧化的电催化性能显著优于商业 Pd 黑催化剂. 本文选择的表面活性剂氯化胆碱能通过洗涤而除去, 不干扰催化剂性能的后续研究; 初步研究结果表明在晶体生长过程中  $\text{Cl}^-$  的氧化刻蚀作用形成了具有台阶位的  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ , 结合氯化胆碱稳定剂易于除去的特点使得  $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$  表现出很高的电催化活性. 我们进一步的工作是降低粒子尺寸.

### References

- Favier, F.; Walter, E. C.; Zach, M. P.; Benter, T.; Penner, R. M. *Science*, **2001**, *293*: 2227
- Deab, M. S.; Ohsaka, T. *Electrochem. Commun.*, **2002**, *4*: 288
- Finot, M. O.; Braybrook, G. D.; McDermott, M. T. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, *466*: 234
- Zhou, W. P.; Lewera, A.; Larsen, R.; Masel, R. I.; Bagus, P. S.; Wieckowski, A. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*: 13393
- Gandhi, H. S.; Graham, G. W.; McCabe, R. W. *J. Catal.*, **2003**, *216*: 433
- Tian, N.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G.; Ding, Y.; Wang, Z. L. *Science*, **2007**, *316*: 732
- Xiong, Y. J.; Chen, J. Y.; Wiley, B.; Xia, Y. N.; Yin, Y. D.; Li, Z. Y. *Nano Lett.*, **2005**, *5*: 1237
- Xiong, Y. J.; Chen, J. Y.; Wiley, B.; Xia, Y. N.; Aloni, N. S.; Yin, Y. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*: 7332
- Xiong, Y. J.; McLellan, J. M.; Yin, Y. D.; Xia, Y. N. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2007**, *46*: 790
- Xiong, Y. J.; McLellan, J. M.; Chen, J. Y.; Yin, Y. D.; Li, Z. Y.; Xia, Y. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*: 17118
- Liao, H. G. Electrocatalytic properties and shape-controlled synthesis of metal nanoparticles in room temperature ionic liquids and deep eutectic solvents [D]. Xiamen: Xiamen University, 2009 [廖洪钢. 室温离子液体及低温共融物中金属纳米粒子催化剂的形状控制合成及其电催化性能研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2009]
- Fan, F. R.; Attia, A.; Sur, U. K.; Chen, J. B.; Xie, Z. X.; Li, J. F.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *Crystal Growth & Design*, **2009**, *9*: 2335
- Xiong, Y. J.; Xia, Y. N. *Adv. Mater.*, **2007**, *19*: 3385
- Rand, D. A. J.; Woods, R. *J. Electroanal. Chem.*, **1971**, *31*: 29
- Cai, L. R.; Sun, S. G.; Xia, S. Q.; Chen, F.; Zheng, M. S.; Chen, S. P.; Lu, G. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1999**, *15*: 1023 [蔡丽蓉, 孙世刚, 夏盛清, 陈芳, 郑明森, 陈声陪, 卢国强. 物理化学学报, **1999**, *15*: 1023]
- Hoshi, N.; Nakamura, M.; Maki, N. *J. Electroanal. Chem.*, **2008**, *624*: 134
- Tian, N.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G. *Chem. Commun.*, **2009**: 1502