

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

乙醇在不同介质中电氧化的原位表面增强拉曼光谱研究

钟起玲^{1,*} 张兵^{1,2} 丁月敏¹ 刘跃龙¹ 饶贵仕¹
王国富¹ 任斌^{3,*} 田中群³

¹江西师范大学化学化工学院, 南昌 330022; ²天津大学理学院, 天津 300072;

³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: 采用常规电化学伏安技术和电化学原位表面增强拉曼光谱(*in-situ* SERS)技术研究了不同介质中乙醇在粗糙铂电极上的电催化氧化行为. 发现不论在酸性、中性还是碱性介质中, 乙醇均能在粗糙铂电极上自发氧化解离生成强吸附中间体 CO; 碱性介质中, CO 在粗糙铂电极上基本氧化完全的电位(0.20 V)比中性和酸性介质中(0.50 V)负移了约 0.30 V. 而乙醇在粗糙铂电极上 CV 正向扫描的氧化峰电位(-0.20 V)比酸性介质中(0.65 V)负移了约 0.85 V. 比较不同介质中乙醇和 CO 在粗糙铂电极上的氧化峰电流和峰电位可以发现, 粗糙铂电极在碱性介质中对乙醇和 CO 的电催化氧化活性比中性和酸性介质中更强; 可以推测, 不论在酸性、中性还是碱性介质中, 乙醇在粗糙铂电极上的氧化过程均按双途径机理进行.

关键词: 乙醇氧化; 粗糙铂电极; 碱性介质; 电化学原位表面增强拉曼光谱

中图分类号: O646

In-situ Surface-enhanced Raman Spectroscopic Investigation on Ethanol Electrooxidation in Different Media

ZHONG Qi-Ling^{1,*} ZHANG Bing^{1,2} DING Yue-Min¹ LIU Yue-Long
RAO Gui-Shi¹ WANG Guo-Fu¹ REN Bin^{3,*} TIAN Zhong-Qun³

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, P. R. China;

²School of Sciences, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China; ³State 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: Electrochemical voltametric methods and *in-situ* electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) were used to investigate the electrooxidation behavior of ethanol in different media on a roughened platinum electrode. It was found that ethanol could dissociate spontaneously to produce strongly adsorbed intermediate, CO, in acidic, neutral, and alkaline media on the roughened platinum electrode. The complete oxidation potential of CO_{ad} on the roughened platinum electrode was negatively shifted about 0.300 V in the alkaline medium (0.20 V) compared with that in the acidic and neutral media (0.50 V). The positive oxidation peak potential of ethanol was negatively shifted about 0.85 V in the alkaline medium (-0.20 V) than that in the acidic medium (0.65 V). By comparing the oxidation current and the peak potential, it was found that the electrocatalytic activity of roughened platinum electrode for ethanol and CO oxidation in the alkaline medium was higher than in acidic and neutral media. The results suggested that ethanol was oxidized to CO₂ on the roughened platinum electrode *via* parallel reaction mechanism in acidic, neutral or alkaline media.

Key Words: Ethanol oxidation; Roughened platinum electrode; Alkaline medium; *In-situ* SERS

Received: January 22, 2007; Revised: May 2, 2007; Published on Web: June 18, 2007.

*Corresponding authors. Email: zhqiling@163.com, bren@xmu.edu.cn; Tel: +8613879159319.

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

甲醇等 C_1 分子电催化氧化行为一直是燃料电池研究领域的主要攻关课题^[1-5]. 但是甲醇、甲醛毒性大, 甲酸理论比能量较低, 而且 C_1 分子易透过电池隔膜材料而降低其供电性能, 在一定程度上影响了其实用化进程. 因此, 人们采用循环伏安(CV)^[6]、电位调制反射光谱(PMR)^[6]、微分电化学质谱(DEMS)^[7,8]和傅立叶红外光谱(FTIR)^[8,9]等方法, 积极开展毒性较小、可以再生的生物质能源乙醇燃料电池的研究, 并获得了不少有意义的数据^[6-15]. 但现有的工作主要集中在酸性介质中, 对碱性介质中乙醇氧化行为的研究相对较少^[6,16-19], 对乙醇在不同介质、不同电极材料上吸附氧化、解离过程的相关细节(如反应物的吸附特性、表面结构、氧化解离过程、中间产物、最终产物、反应机理和支持电解质及 pH 值的影响等)尚无定论^[20,21].

本文运用常规电化学伏安和电化学原位表面增强拉曼光谱 (*in-situ* SERS) 技术分别考察对比了酸性、中性和碱性介质中乙醇在粗糙铂电极上自发解离吸附与氧化行为. 为深入探讨不同介质中乙醇在粗糙铂电极上电催化氧化反应机理提供了一些分子水平信息.

1 实验

电化学测量使用 CHI631a 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司), 常规三电极体系拉曼电解池 (详见文献[22]), 铂丝环作对电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 工作电极为嵌在聚四氟乙烯棒内的铂盘电极(几何面积为 0.077 cm^2), 使用前依次用 6 号金相砂纸、3、0.3 和 $0.05 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉末抛光至呈镜面, 然后用三次蒸馏水超声清洗以除去留在电极表面的 Al_2O_3 , 冲洗干净后用 PAR173 型恒电位仪连接 GFG-801G 型信号发生器, 按文献[22,23]的方法作表面粗糙化处理. 电极表面粗糙度(R)根据粗糙铂和光滑铂电极分别在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中的循环伏安扫描的氢吸附脱附区的电量, 通过公式 $R=Q_{\text{rough}}/Q_{\text{smooth}}$ 计算得到^[24].

拉曼光谱实验使用 LabRam I 型共焦显微拉曼谱仪(法国 Dilor 公司). 该拉曼谱仪配备 Olympus BX40 显微镜, 物镜为 50 倍的长焦距镜头, 狭缝宽度和针孔分别为 200 和 $800 \mu\text{m}$, 激发线波长为 632.8 nm, 到达样品的激光功率为 3 mW, 采样体积为 $3 \mu\text{m}\times 3 \mu\text{m}\times 5 \mu\text{m}$. 电化学原位拉曼光谱检测中使用 XHD-II 型恒电位仪(厦门大学)控制电位. 文中

所给出的电位均相对于饱和甘汞电极, 所有实验均在室温(25 ± 1) $^\circ\text{C}$ 下进行.

硫酸为优级纯, 其它药品均为分析纯试剂, 所用溶液均用电阻率为 $18.0 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水配制.

2 结果与讨论

图 1 是粗糙铂电极(粗糙度 R 为 40)分别在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}+1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 和 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液中的循环伏安(CV)曲线. 从图 1(a)可见, 正向扫描时, 在 -0.80 V 就能观察到乙醇的氧化电流, 说明乙醇在碱性介质中 -0.80 V 就已发生了氧化, 随着电位的正移, 在 -0.20 V 附近出现了一个氧化电流峰. 当负向电位扫描至 -0.39 V 时又出现了另一个氧化电流峰^[18,19]. 碱性介质中粗糙铂电极在乙醇溶液中 CV 正向扫描的氧化峰电位比酸性介质中 CV 正向扫描的第一个氧化峰电位(0.65 V)^[22]约负移了 0.85 V . 对照酸性介质中乙醇在粗糙铂电极上的氧化峰电流及峰电位^[22], 不难看出, 粗糙铂电极在碱性介质中对乙醇的电催化氧化活性比酸性介质中更高.

图 2 是开路电位下, 粗糙铂电极($R=40$)分别在酸性(a)、中性(b)和碱性(c)的乙醇溶液中浸泡 5 min 后, 表面用超纯水冲洗干净, 再置于 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 介质中测得的 CV 曲线. 图 2 中曲线 a、b 和 c 在约 0.20 V 至 0.55 V 的电位区间内均能检测到 CO 的氧化电流峰. 这一现象表明, 不同 pH 值的介质中, 乙醇在粗糙铂电极上均能自发氧化解离出强吸附中间体 CO ^[12,13,23], 只是在不同的介质中, 该峰的起始氧化电位、半峰宽、峰电位和峰电流均有明显的差异. 显然, 碱性介质中乙醇在粗糙铂电极上自发氧

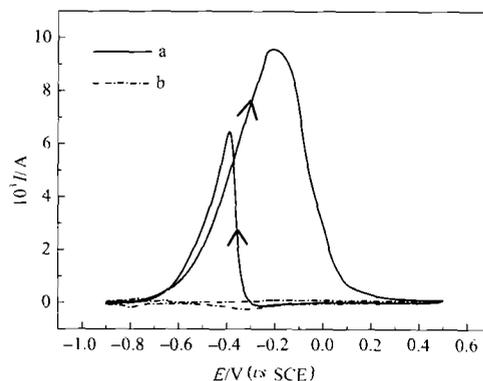


图 1 乙醇在粗糙铂电极上循环伏安曲线
Fig.1 Cyclic voltammograms of ethanol on a roughened Pt electrode

Roughness factor of electrode surface was 4.0. solution: (a) $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}+1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, (b) $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$; scan rate: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

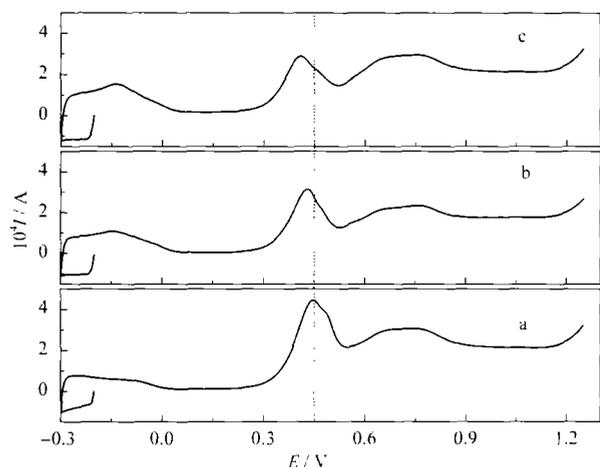


图2 粗糙铂电极在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的伏安曲线
Fig.2 Voltammograms of a roughened Pt in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution

The Pt electrode was first immersed in ethanol solution of different pH for 5 min, rinsed with ultrapure water at the open circuit potential.

Roughness factor of electrode surface was 40. solution: (a) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, (b) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$, (c) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$; scan rate: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

化解离的强吸附中间体 CO 氧化的峰电位较负, 峰电流也较小. 这表明碱性介质中, 乙醇在粗糙铂电极上自发氧化解离的强吸附中间体 CO 比在酸性和中性介质中吸附能力要弱, 覆盖度更小, 更易被氧化, 从而电极表面所释放的催化活性位要更多, 对乙醇电催化活性更高一些. 这在一定程度上印证了图 1 的实验结果.

图 3 是开路电位下, 不同 pH 值和不同支持电解质溶液中乙醇在粗糙铂电极上的表面拉曼光谱, 在 $1800\text{--}2400 \text{ cm}^{-1}$ 的高波数区, 检测到约 2044 至 1954 cm^{-1} 来自线性吸附 CO 的 C—O 伸缩振动谱峰; 同时, 在 $200\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ 的低波数区检测到位于约 $492\text{--}511 \text{ cm}^{-1}$ 的来自线性吸附 CO 的 Pt—C 伸缩振动谱峰, 在此峰的左侧还检测到一较弱的来自桥式吸附 CO 的 Pt—C—Pt 伸缩振动的肩峰^[12,13,23]. 在图 3 所研究的五个(1-5)体系中均能观察到明显的线性吸附 CO 的 C—O 和 Pt—C 伸缩振动及桥式吸附 CO 的 Pt—C—Pt 伸缩振动谱峰, 而且随着 pH 值的增大, 低波数区线性吸附 CO 的 Pt—C 伸缩振动谱峰频率从约 492 cm^{-1} 蓝移至约 511 cm^{-1} , 桥式吸附 CO 的 Pt—C—Pt 伸缩振动谱峰也从 412 cm^{-1} 蓝移至 442 cm^{-1} , 同时, 桥式吸附 CO 的 Pt—C—Pt 伸缩振动谱峰相对强度有所增强, 半峰宽有所增大, 线性吸附 CO 的 Pt—C 伸缩振动谱峰强度亦有所减

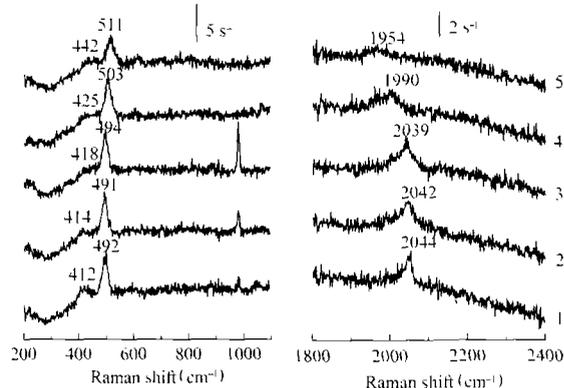


图3 开路电位下, 粗糙铂电极在不同 pH 值的乙醇溶液中的表面拉曼光谱

Fig.3 Surface-enhanced Raman spectra obtained in ethanol solutions of different pH on a roughened Pt electrode at the open circuit potential

Roughness factor of electrode surface was 40. solutions: (1) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, (2) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$, (3) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$, (4) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$, (5) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$

弱, 而高波数区的 C—O 伸缩振动谱峰频率却由约 2044 cm^{-1} 红移至 1954 cm^{-1} , 其半峰宽不断增大, 但谱峰强度却逐渐减弱. 这种谱峰频率和强度的变化, 一方面可能是因为在不同 pH 值和不同支持电解质的乙醇溶液中, 粗糙铂电极表面状态及固/液界面组成、结构有所不同, 导致开路电位不同, 从而解离吸附和采谱的绝对电位不同. 另一方面也有可能是因为 pH 值和支持电解质不同, 乙醇自发解离吸附机理有所不同所引起. 图 3 从分子水平印证了图 1、图 2 的实验结果, 不论在酸性、中性还是在碱性介质中, 乙醇在粗糙铂电极上均能自发氧化解离出强吸附中间体 CO, 而且随着乙醇溶液 pH 值的升高, 其在粗糙铂电极上自发氧化解离的 CO 的吸附能力相对减弱, 吸附量相对减少, 覆盖度相对较低, 电极表面的催化活性位有所增加, 从而大大提高了粗糙铂电极对乙醇和 CO 的电催化氧化活性.

图 4(a、b、c)分别是酸性、中性和碱性介质中乙醇在粗糙铂电极上解离吸附与氧化的电化学原位表面增强拉曼光谱. 从图 4(a)可以看出, 在酸性介质中, -0.3 V 就已检测到分别位于约 490 和 413 cm^{-1} 左右的线形吸附与桥式吸附的 Pt—C 及 Pt—C—Pt 伸缩振动^[12,13,23], 并且随着电极电位的正移, 它们的谱峰位置均先蓝移后红移, 谱峰强度先增强后减弱, 在 0.5 V 基本消失; 在中性介质中(见图 4(b)), -0.3 V 同样能检测到分别位于约 492 和 420 cm^{-1} 左右的 Pt—C 及

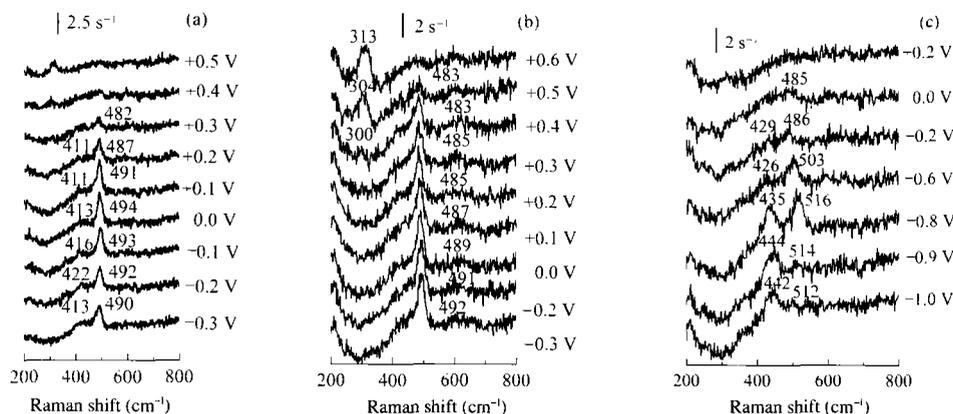


图4 不同介质中乙醇在粗糙铂电极上氧化的电化学原位 SERS 谱

Fig.4 Potential-dependent surface-enhanced Raman spectra of ethanol oxidation on a roughened Pt electrode in different media

Roughness factor of the electrode surface was 40, solution: (a) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, (b) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$, (c) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$; excitation line: 632.8 nm

Pt—C—Pt 伸缩振动谱峰, 其谱峰强度同样呈现先增强后逐渐减弱趋势, 但其谱峰位置却随着电极电位的正移一直红移, 在 0.5 V 亦基本消失. 令人感兴趣的是在碱性介质中(图4(c)), -1.0 V 就可明显检测到位于约 442 cm^{-1} 的桥式吸附 CO 的 Pt—C—Pt 伸缩振动谱峰, 随着电极电位的正移, 该谱峰从 -1.0 V 时的 442 cm^{-1} 蓝移至 -0.9 V 时的 444 cm^{-1} , 其强度则升至最强. 随着电极电位的进一步正移, 其谱峰位置开始红移, 谱峰强度亦逐渐减弱, 在 0.0 V 基本消失. 同样, 在 -1.0 V 亦检测到位于 512 cm^{-1} 微弱的线形吸附 CO 的 Pt—C 伸缩振动, 随着电极电位的正移, 其谱峰位置和强度的变化趋势与桥式吸附 CO 的 Pt—C—Pt 伸缩振动基本一致, 只是在 $< -0.9 \text{ V}$ 的电位区间, 桥式吸附比线形吸附 CO 的谱峰强度相对较强; 而 $\geq -0.8 \text{ V}$ 的电位区间正好相反, 线形吸附比桥式吸附 CO 的谱峰强度相对较强, 且在 0.2 V 才基本消失. 在 $< -0.9 \text{ V}$ 的电极电位下, 乙醇自发氧化解离产生的桥式吸附中间体 CO 就部分转变成线性吸附的 CO, 随着电极电位的逐渐正移, 桥式吸附 CO 不断转变为线性吸附的 CO, 直至 0.0 V 时就已基本转变完毕. 而线性吸附的 CO 在电位 $< -0.8 \text{ V}$ 时, 随着电极电位的正移进一步氧化成 CO_2 , 在 0.2 V 时才基本氧化完毕. 可见, 桥式吸附比线形吸附的 CO 更易被氧化. 比较不同介质中乙醇在粗糙铂电极上的电化学原位 SERS 谱表明: 碱性介质中, 在电位 $\leq -0.8 \text{ V}$ 的较负电位下, 乙醇解离产生的 CO 主要以桥式吸附方式吸附在粗糙铂电极上; 在电极电位 $-0.8 \text{ V} \leq E < 0.2 \text{ V}$ 的电位区间, CO 主要以线形吸附的方式吸

附在粗糙铂电极上; 乙醇解离产生的强吸附中间体 CO 在 0.2 V 就基本氧化完毕, 与其在酸性和中性介质中 0.5 V 才基本氧化完毕相比, 负移了约 0.3 V, 从分子水平印证了图 1 和图 2 的实验结果, 即乙醇及其解离的强吸附中间体 CO 在碱性介质中比酸性和中性介质中更易被氧化.

对照不同介质中乙醇及其在粗糙铂电极上自发氧化解离的强吸附中间体 CO 的氧化电流、氧化电位和 SERS 谱中 CO 的起始与终止了氧化电位, 可以推测, 不论在酸性、中性还是碱性介质中, 乙醇在粗糙铂电极上的反应历程均按强吸附中间体和弱吸附中间体的双途径机理进行^[11,25], 遗憾的是, 在目前的实验条件下, SERS 技术还难以检测到其活性中间体等相关分子水平信息.

3 结论

通过常规电化学和电化学原位 SERS 技术研究不同介质中乙醇在粗糙铂电极上的电催化氧化行为, 得出以下几点结论:

(1) 不论在酸性、中性还是碱性介质中, 乙醇在粗糙铂电极上均能自发氧化解离产生强吸附中间体 CO.

(2) 在粗糙铂电极上, 乙醇在碱性溶液中比中性和酸性介质中更易被氧化.

(3) 本研究结果亦表明, 电化学原位 SERS 技术作为电化学表(界)面的谱学方法, 可以为电催化反应提供某些分子水平信息, 有望拓展为研究电催化反应的有用工具.

References

- 1 Nordlund, J.; Lindbergh, G. *J. Electrochim. Soc.*, **2002**, **149**(9): A1007
- 2 Iwasita, T. *Electrochim. Acta*, **2002**, **47**: 3663
- 3 Hu, C. C.; Liu, K. Y. *Electrochim. Acta*, **1999**, **44**: 2727
- 4 Parsons, R.; Vandernoot, T. *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, **257**: 9
- 5 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]
- 6 Caram, J. A.; Gutiérrez, C. *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, **323**: 213
- 7 Fujiwara, N.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, **472**: 120
- 8 Desouza, J. P. I.; Queiroz, S. L.; Bergamaski, K.; Gonzalez, E. R.; Nart, F. C. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**: 9825
- 9 Camara, G. A.; de Lima, R. B.; Iwasita, T. *J. Electroanal. Chem.*, **2005**, **585**: 128
- 10 Lamy, C.; Belgsir, E. M.; Léger, J. M. *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, **31**: 799
- 11 Lamy, C.; Lima, A.; Lerhun, V.; Delime, F.; Coutanceau, C.; Léger, J. M. *J. Power Sources*, **2002**, **105**: 283
- 12 Zhong, Q. L.; Zhang, B.; Zhang, L.; Yang, X. Y.; Huang, P. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(9): 1163 [钟起玲, 张 兵, 章 磊, 杨熊元, 黄 芑. 物理化学学报, **2004**, **20**(9): 1163]
- 13 Zhang, B.; Zhou, H. H.; Wen, Z. B.; Zhong, Q. L.; Huang, P.; Yang, X. Y.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *Electrochemistry*, **2005**, **11**(3): 289 [张 兵, 周海辉, 温祖标, 钟起玲, 黄 芑, 杨熊元, 任 斌, 田中群. 电化学, **2005**, **11**(3): 289]
- 14 Sun, F.; Wu, B.; Li, G. C.; Gao, Y.; Lu, T. H.; Liu, C. P.; Xin, W. *J. Molecular Science*, **2006**, **22**(4): 215 [孙 芳, 邬 冰, 李桂香, 高 颖, 陆天虹, 刘长鹏, 邢 巍. 分子科学学报, **2006**, **22** (4): 215]
- 15 Zhao, X. S.; Jiang, L. H.; Sun, G. Q.; Yang, S. H.; Yi, B. L.; Xin, Q. *Chin. J. Catal.*, **2004**, **25**(12): 983 [赵新生, 姜鲁华, 孙公权, 杨少华, 衣宝廉, 辛 勤. 催化学报, **2004**, **25**(12): 983]
- 16 Chen, G. L.; Sun, S. G.; Chen, S. P.; Zhou, Z. Y. *Electrochemistry*, **2000**, **6**(4): 406 [陈国良, 孙世刚, 陈声培, 周志有. 电化学, **2000**, **6**(4): 406]
- 17 Chang, W. X.; Pei, K. S.; Ying, L. L. *J. Power Sources*, **2007**, **164**: 527
- 18 Chen, G. L.; Sun, S. G.; Chen, S. P.; Zheng, M. S.; Xia, S. Q.; Wu, Q. H.; Zhou, Z. Y.; Jiang, Y. X. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2000**, **20**(6): 770 [陈国良, 孙世刚, 陈声培, 郑明森, 夏盛清, 吴起辉, 周志有, 姜艳霞. 光谱学与光谱分析, **2000**, **20**(6): 770]
- 19 Hu, F. P.; Shen, P. K. *Chinese J. Catal.*, **2007**, **28**(1): 80 [胡风平, 沈培康. 催化学报, **2007**, **28**(1): 80]
- 20 Zhang, D. Y.; Ma, Z. F.; Yuan, X. X. *Chem. Industry Engineering Progress*, **2005**, **24**(2): 126 [章冬云, 马紫峰, 原鲜霞. 化工进展, **2005**, **24**(2): 126]
- 21 Zhang, L. J.; Xia, D. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(9): 1006 [张丽娟, 夏定国. 物理化学学报, **2005**, **21**(9): 1006]
- 22 Ren, B.; Li, X. Q.; She, C. X.; Wu, D. Y.; Tian, Z. Q. *Electrochim. Acta*, **2002**, **46**: 193
- 23 Tian, Z. Q.; Ren, B.; Mao, B. W. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**: 1338
- 24 Li, X. Q. Master Dissertation. Xiamen: Xiamen University, 1998 [李筱琴. 硕士学位论文. 厦门: 厦门大学, 1998]
- 25 Willsau, J.; Heitbaum, J. *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, **194**: 27