

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201205082

www.whxb.pku.edu.cn

## 枝晶状Pt薄膜的制备及其特殊红外效应

周志有\* 林建龙 商淑静 任洁 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:** 采用方波电位, 在  $10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{PtCl}_6 + 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PbAc}_2 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$  溶液中, 于本体Pt电极上电沉积制备出枝晶状Pt薄膜. 随着沉积时间的增加, 枝晶长度逐渐由 400 nm 增加到 900 nm, 且枝晶上的小晶粒 (~10 nm 大小) 变得密集. 根据循环伏安(CV)曲线中氢吸脱附电量可得出Pt薄膜具有中等粗糙度 ( $C_r=9-36$ ), 且电极表面的粗糙度随着沉积时间增加而增大. 观察到Pt薄膜上吸附态CO的原位红外光谱具有明显的增强吸收效应, 当沉积时间为 6 min 时所制得的枝晶Pt电极的红外增强效应最大. CO 呈现多种谱峰形状, 随着沉积时间的增加, 谱峰形状依次为左高右低的双极峰(类Fano红外效应), 单极向下(表面增强红外吸收), 左高右低的双极峰, 单极向上(异常红外效应), 左低右高的双极峰和单极向下. 这表明纳米材料薄膜所呈现出的特殊红外性能, 与纳米材料的尺度和聚集状态等密切相关. 所制备的枝晶状Pt薄膜有望为深入认识纳米材料的特殊红外性能提供一个良好的模型材料.

**关键词:** 原位傅里叶变换红外光谱; 枝晶Pt薄膜; 类Fano红外效应; 表面增强红外吸收; 异常红外效应  
中图分类号: O647

## Preparation of Dendritic Pt Thin Films and Their Anomalous Infrared Effects

ZHOU Zhi-You\* LIN Jian-Long SHANG Shu-Jing REN Jie 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:** Dendritic Pt thin films are electrodeposited on bulk Pt electrodes in  $10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{PtCl}_6 + 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PbAc}_2 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$  using square-wave potential pulses. As the deposition time increases, the length of the Pt dendrites increases from 400 to 900 nm, and the distribution density of Pt nanoparticles (~10 nm), which consist of coiled Pt dendrites, increases greatly. From hydrogen adsorption/desorption obtained from cyclic voltammograms (CV), the surface of the dendritic Pt thin film electrodes has a relative roughness ( $C_r$ ), which increases from 9 to 36 as the deposition time increases. Maximum enhanced IR absorption of adsorbed CO ( $\text{CO}_{\text{ad}}$ ) is observed at the deposition time of 6 min. Anomalous infrared effects for  $\text{CO}_{\text{ad}}$  are also seen on the dendritic Pt thin film electrodes. The line shapes of  $\text{CO}_{\text{ad}}$  change with increasing deposition time, in order: bipolar → downward → bipolar → upward → bipolar → downward bands. Fano-like infrared effects (bipolar), surface enhanced IR absorption (enhanced downward band), and abnormal IR effects (enhanced upward band) are highly dependent on the surface architecture of the nanostructures. The as-prepared dendritic Pt thin films provide model substrates for in-depth studies of the anomalous infrared effects of  $\text{CO}_{\text{ad}}$  in metal nanostructures.

Received: February 24, 2012; Revised: May 7, 2012; Published on Web: May 8, 2012.

\*Corresponding author. Email: [zhouzy@xmu.edu.cn](mailto:zhouzy@xmu.edu.cn); Tel: +86-592-2180181.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21073152, 20933004, 20833005, 21021002) and Outstanding Young Scientific Talents Cultivation Plan of Colleges in Fujian Province, China (JA10003).

国家自然科学基金(21073152, 20933004, 20833005, 21021002)和福建省高校杰出青年科研人才培育计划(JA10003)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

**Key Words:** *In situ* Fourier transform infrared spectroscopy; Dendritic Pt thin film; Fano-like infrared effect; Surface enhanced IR absorption; Abnormal IR effect

## 1 引言

纳米材料的光学性质与其形貌密切相关. 利用探针分子的吸附研究纳米材料的特殊红外光学性能得到了广泛关注.<sup>1-5</sup> 由于纳米材料与入射的光频电场相互作用, 会产生特殊的局域电场, 导致探针分子吸附在金属纳米材料上与吸附在光滑的本体材料表面上表现出不同的红外光谱特征, 如表面增强红外吸收(SEIRA)、<sup>6,7</sup> 类Fano红外效应(Fano-like infrared effects)、<sup>8</sup> 异常红外效应(AIREs).<sup>9</sup> 这些现象的共同点是都具有对吸附态物种红外谱峰的增强效应, 但谱峰形状不同. SEIRA的谱峰向下, 衰减全内反射(ATR)的原位红外研究经常利用此现象来提高检测灵敏度;<sup>10-13</sup> 类Fano红外效应的谱峰是一种双极峰, 而AIREs的谱峰向上.

本研究组<sup>9</sup>采用循环伏安电沉积方法, 将Pt沉积在玻碳(GC)表面制成纳米级厚度的Pt薄膜(nm-Pt/GC), 采用薄层红外电解池的原位红外光谱来研究CO吸附, 发现CO吸附在nm-Pt/GC的红外光谱与本体Pt电极的光谱相比, 具有三个显著差异: (1) 红外谱峰方向倒反; (2) 红外吸收显著增强; (3) 谱峰半峰宽变宽. 我们将此命名为异常红外效应. 除了纳米Pt薄膜外, 在Pd,<sup>14</sup> Ru,<sup>15</sup> Co,<sup>16</sup> Ir,<sup>17</sup> Os,<sup>18</sup> Rh<sup>19</sup>等过渡金属及Pt-Pd,<sup>20</sup> Co-Pt<sup>21</sup>合金纳米薄膜电极上都观察到了AIREs, 这表明AIREs是一种普遍存在的现象. 此外, 本研究组还对Pt微电极进行电化学快速电位扫描<sup>22</sup>和方波电位<sup>23</sup>处理, 使之诱导生出Pt纳米岛或Pt枝晶薄膜. 发现随着薄膜生长, 吸附态的CO红外光谱能够从本体Pt正常的向下谱峰逐渐变为左高右低的双极峰, 最终变成完全倒反的单极峰. 谱峰倒反是AIREs和SEIRA的最大差别.

本研究采用方波电位沉积法, 制备了一种枝晶状Pt薄膜, 并通过沉积时间改变枝晶的长度, 以及枝晶上晶粒密度. 以吸附态CO为探针分子, 运用电化学原位傅里叶变换红外光谱(*in situ* FTIRS)对枝晶状Pt薄膜的特殊红外性能进行表征, 观察到SEIRA, 类Fano红外效应和AIREs等现象, 以及它们之间的相互转化.

## 2 实验部分

### 2.1 枝晶状Pt薄膜电极的制备

电化学实验在CHI660B电化学工作站(上海辰华仪器公司)进行, 采用三电极体系, 以Pt片作为辅助电极, 参比电极采用饱和甘汞电极(SCE), 本论文中的电位均是相对于SCE. 本体Pt电极( $\Phi=6$  mm)依次用5、1、0.3  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ 研磨粉抛光, 超声清洗. 接着在0.1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HClO}_4$ 溶液中, 于-0.25 - 1.20 V范围区间进行电化学扫描清洗, 然后转移到 $10\times 10^{-3}$   $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{PtCl}_6+3\times 10^{-4}$   $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{PbAc}_2+0.5$   $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HClO}_4$ 溶液中进行电沉积. 由于镀液中 $\text{PbAc}_2$ 浓度会影响Pt纳米晶的形貌, 我们对 $\text{PbAc}_2$ 浓度在 $0-5\times 10^{-4}$   $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间进行优化, 观察最佳浓度为 $3\times 10^{-4}$   $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 此时, Pt枝晶生长比较完美, 且红外增强效应最大.

采用方波电位电沉积制备枝晶状Pt薄膜, 方波上限电位为0.80 V, 下限电位为-0.20 V, 频率10 Hz, 控制不同的沉积时间(3-18 min)得到不同结构的Pt薄膜. 实验中观察到采用方波电位很容易得到枝晶状结构, 若采用通常的循环伏安电沉积, 更倾向于得到岛状结构的纳米粒子. 电极形貌用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800 SEM, Japan)表征.

### 2.2 CO吸附与原位红外光谱测量

在0.1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HClO}_4$ 溶液中, 通入CO, 控制电位在-0.25 - 0 V范围区间反复扫描, 直到氢在铂表面的吸脱附电流被完全抑制, 表明CO饱和吸附. 然后电位停留在-0.25 V, 通入 $\text{N}_2$ , 完全除去溶液中的CO.

电化学原位红外反射光谱实验在配备液氮冷却MCT型检测器的Nicolet-8700傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet, USA)上进行, 采用梯形 $\text{CaF}_2$ 作为窗片. 本论文所使用的是电位调制方法, 即分布在研究电位( $E_s$ )和参考电位( $E_r$ )分别采集单光束光谱 $R(E_s)$ 和 $R(E_r)$ , 结果谱图表示为单光束光谱的相对变化值, 即按公式(1)进行计算:

$$\Delta R/R=(R(E_s)-R(E_r))/R(E_r) \quad (1)$$

其中,  $E_s$ 选择CO稳定吸附的电位, 如-0.25 V;  $E_r$ 为CO完全氧化生成 $\text{CO}_2$ 的电位, 即0.70 V. 由于溶液中的CO已经被完全除去, 因此 $\text{CO}_2$ 与CO的量是相同的. 对于正常红外吸收, 按照公式(1)计算得到的红外光谱, 向上的谱峰来自参考电位下物质的吸收, 向下谱峰来自研究电位生成的物质的吸收.

本研究使用的试剂如下:  $\text{HClO}_4$  (上海桃浦化工厂, 优级纯);  $\text{PbAc}_2$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  (中国医药集团上海化学试剂公司, 分析纯);  $\text{CO}$  (林德气体厦门有限公司, 99.99%). 所有溶液均用 Millipore 超纯水 ( $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ) 配制.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 枝晶状 Pt 薄膜扫描电子显微镜(SEM)表征

图 1 为方波电沉积 3–18 min 制得的枝晶状 Pt 薄膜的 SEM 图. 从低倍 SEM 图看, Pt 薄膜由一些不

是很规则的, 略有团聚的 Pt 阵列组成. 高倍 SEM 图是在一些 Pt 薄膜空隙, 或者倒伏的地方拍得的. 可以看出, Pt 薄膜是由 Pt 枝晶排列组装而成. 枝晶由约 10 nm 左右的小晶粒聚集而成. 随着沉积时间增加, 枝晶的长度逐渐由 400 nm 增加到 900 nm, 且晶粒密度逐渐增大, 分枝之间的距离越来越小, 枝晶变得厚实起来.

#### 3.2 循环伏安表征

图 2(a) 为方波电沉积不同时间 Pt 薄膜在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$  溶液中的循环伏安曲线, 扫描速率为

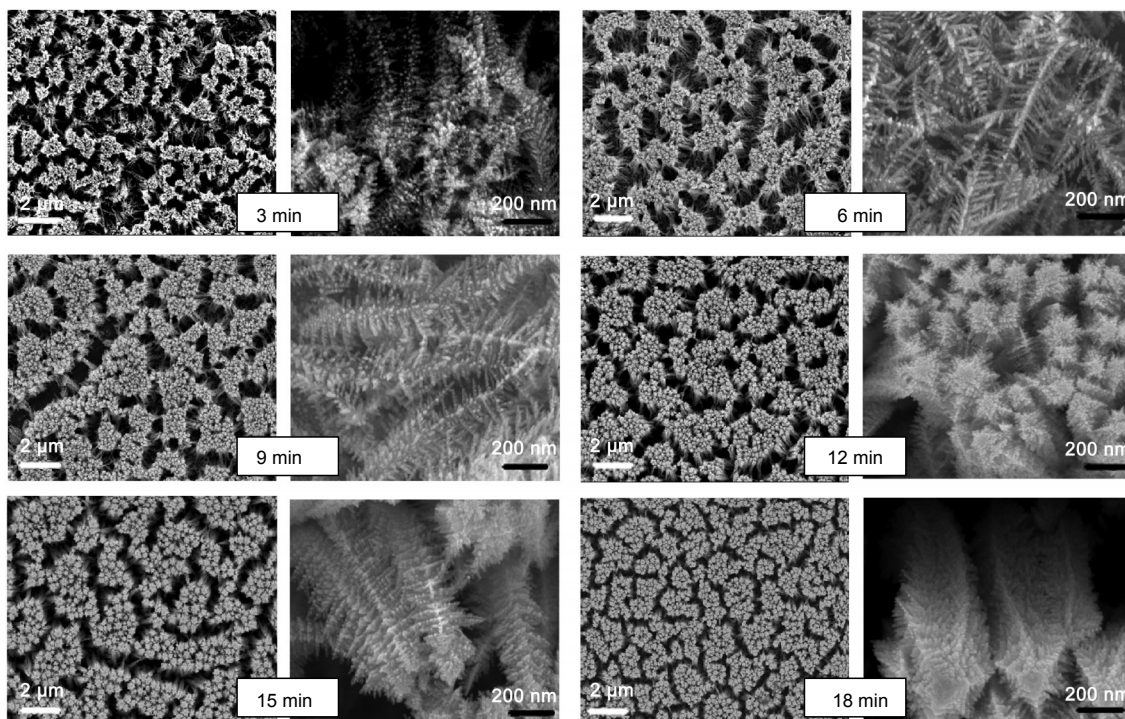


图 1 不同沉积时间制备枝晶状 Pt 薄膜电极的低倍和高倍扫描电镜(SEM)图

Fig.1 Low- and high-magnification scanning electron microscope (SEM) images of dendritic Pt thin film electrodes prepared with different deposition time

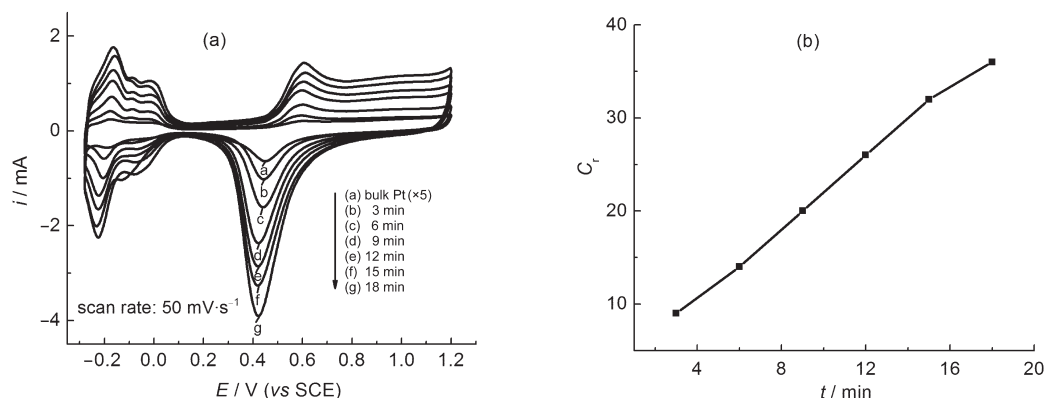


图 2 (a) 不同沉积时间制备的枝晶状 Pt 薄膜电极和本身 Pt 在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$  溶液中的循环伏安图, (b) Pt 薄膜电极表面相对粗糙度( $C_r$ )随沉积时间的变化规律

Fig.2 (a) Cyclic voltammograms of dendritic Pt thin film electrodes prepared at different deposition time and bulk Pt in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$  solution, (b) relationship between surface relative roughness ( $C_r$ ) and deposition time

50  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . 在  $-0.28 - 0.1 \text{ V}$  区间属于氢区, 可以观察到两对可逆的氢吸脱附峰;  $0.1 - 0.5 \text{ V}$  属于双电层区;  $0.5 - 1.2 \text{ V}$  属于 Pt 表面氧物种的形成和还原. 可以看出, 随着方波处理时间的增加, 氢区电流逐渐增大. Pt 薄膜的真实面积通过氢吸脱附的电量来测量. 采用公式(2)计算薄膜电极的相对粗糙度( $C_r$ ).

$$C_r = Q_{\text{H}}^{\text{nanofilm Pt}} / Q_{\text{H}}^{\text{bulk Pt}} \quad (2)$$

其中,  $Q_{\text{H}}^{\text{nanofilm Pt}}$  是 Pt 薄膜氢吸脱附的电量,  $Q_{\text{H}}^{\text{bulk Pt}}$  是抛光的本体 Pt 氢吸脱附的电量.

如图 2(b)所示, 电极表面相对粗糙度随方波处理时间的增加而增大. 沉积时间为 3 min 时, 粗糙度为 9; 沉积时间为 18 min, 粗糙度为 36. 该粗糙度显著低于传统通过恒电位或电流制备的 Pt 黑电极的粗糙度( $C > 100$ ).<sup>24</sup> 另外, 由于表面比较有序, 因此实验室还观察到 Pt 薄膜电极对红外光的反射能力也高于 Pt 黑电极, 因此更有利于电化学原位红外光谱的测量.

### 3.3 CO 吸附的原位红外光谱

图 3 为 CO 吸附在不同沉积时间制备的 Pt 薄膜的原位红外光谱. 研究电位均为  $-0.25 \text{ V}$ , 参考电位为  $0.70 \text{ V}$ . 为了看清本体 Pt 上的红外谱峰, 其信号被放大了 5 倍. 位于  $2345 \text{ cm}^{-1}$  向上的谱峰为溶液相  $\text{CO}_2$  的红外振动吸收峰, 它是吸附态 CO 在参考电位下氧化生成的. 由于  $\text{CO}_2$  谱峰强度与薄膜的粗糙度成正比, 因此它也随着方波处理时间的增加而逐渐增大(图 4a). 位于  $2070 \text{ cm}^{-1}$  附近的谱峰为线式吸附态 CO ( $\text{CO}_L$ ) 的红外振动峰.<sup>22</sup> 与本体 Pt 相比, Pt 薄膜

除了看到  $\text{CO}_L$  外, 还很容易观察到位于  $1890 \text{ cm}^{-1}$  的较弱的桥式吸附态 CO ( $\text{CO}_B$ ). 这表明枝晶状 Pt 薄膜对于吸附态物种具有较强的红外增强吸收效应. 为了定量衡量增强效应, 利用公式(3)计算红外增强因子( $\Delta_{\text{IR}}$ ):

$$\Delta_{\text{IR}} = (A_{\text{nanofilm Pt}}^{\text{CO}} / A_{\text{nanofilm Pt}}^{\text{CO}_2}) / (A_{\text{bulk Pt}}^{\text{CO}} / A_{\text{bulk Pt}}^{\text{CO}_2}) \quad (3)$$

其中,  $A_{\text{nanofilm Pt}}^{\text{CO}}$  和  $A_{\text{nanofilm Pt}}^{\text{CO}_2}$  分别为纳米 Pt 薄膜上 CO ( $\text{CO}_L + \text{CO}_B$ ) 和  $\text{CO}_2$  谱峰的积分强度;  $A_{\text{bulk Pt}}^{\text{CO}}$  和  $A_{\text{bulk Pt}}^{\text{CO}_2}$  为本体 Pt 的积分强度. 所得到的  $\Delta_{\text{IR}}$  随沉积时间的变化如图 4(b)所示. 可以看出,  $\Delta_{\text{IR}}$  在沉积时间 6 min 时达到最大值( $\Delta_{\text{IR}} = 10$ ). 值得提出的是, 虽然该增强因子低于我们以前报道的电沉积上玻碳电极表面的 Pt 薄膜(nm-Pt/GC)的增强因子( $\Delta_{\text{IR}} \approx 20$ )<sup>9</sup>, 但枝晶状 Pt 薄膜的粗糙度较大(nm-Pt/GC 的粗糙度仅为 1.1), 因此 CO 谱峰强度( $\Delta R/R = 0.20$ )明显大于后者( $\sim 0.02$ ). 这表明枝晶状 Pt 薄膜可以提高对吸附物种的检测灵敏度.

更重要的是, 我们还观察到 CO 谱峰形状随着 Pt 薄膜结构不同而发生复杂的变化: 随着沉积时间的增加, CO 谱峰形状从本体 Pt 的向下谱峰, 依次变为左高右低的双极峰(3 min, “左”代表高波数), 单极向下(6 min), 左高右低的双极峰(9 min), 单极向上(12 min, 异常红外), 左低右高的双极峰(15 min), 单极向下(18 min), 如表 1 所示. 这一点与之前报道过的采用方波电位处理 Pt 阵列微电极而无序生长的 Pt 枝晶<sup>22,23</sup> 有所不同. 后者随着处理时间的增加, CO 谱峰方向从正常的向下, 变为左高右低的双极峰,

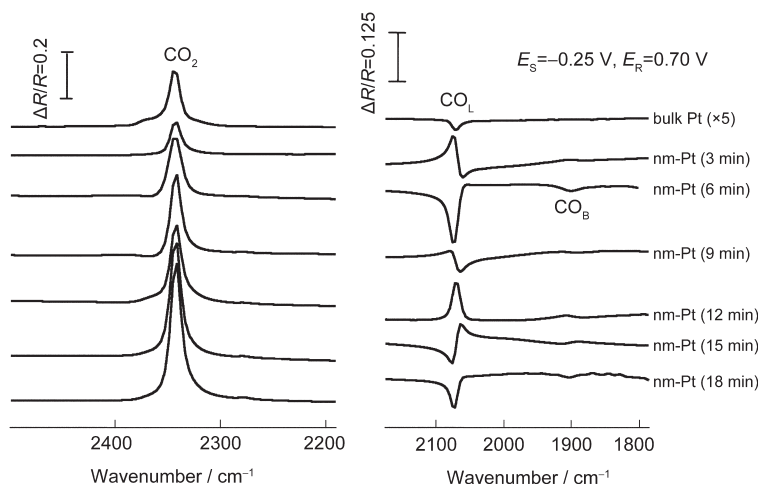


图 3 不同沉积时间制备的枝晶状 Pt 薄膜电极和本体 Pt 在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$  溶液中测得的吸附态 CO 的原位 FTIR 光谱  
Fig.3 *In situ* FTIR spectra of CO adsorbed on dendritic Pt thin film electrodes with different deposition time and bulk Pt in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$

$\Delta R/R$ : relative change in the electrode reflectivity;  $E_s$ : studying potential;  $E_R$ : reference potential

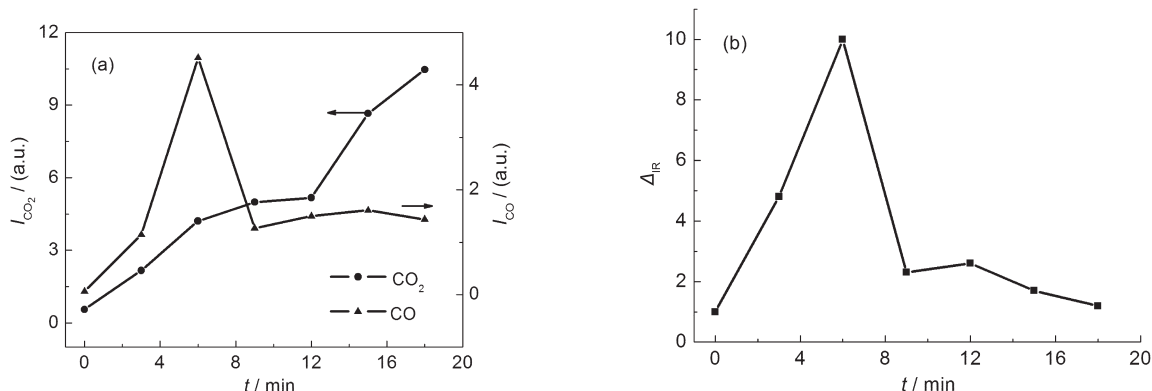


图4 (a) CO<sub>2</sub>和吸附态 CO 红外谱峰的积分强度随沉积时间的变化关系, (b) 红外增强因子(Δ<sub>IR</sub>)随沉积时间的变化关系  
Fig.4 Time dependence of (a) IR integrated band intensities of CO<sub>2</sub> and adsorbed CO and (b) IR enhanced factor (Δ<sub>IR</sub>)

表1 吸附态 CO 红外光谱的谱峰形状与峰位

Table 1 Line shapes and peak position of IR spectra of CO

Deposition time/min	Band center/cm <sup>-1</sup>				Line shape	Δ <sub>IR</sub>
	CO <sub>L</sub>		CO <sub>B</sub>			
	downward	upward	downward	upward		
0	2068	-	-	-		-
3	2059	2074	1879	1892		4.8
6	2073	-	1899	-		10
9	2069	2079	1893	1913		2.3
12	-	2071	-	1909		2.6
15	2075	2062	1915	1892		1.7
18	2073	-	1903	-		1.2

最终变为向上的单极峰, 没有再转变为正常的红外吸收.<sup>22,23</sup> 而在本研究中, CO 谱峰方向的变化更为丰富. 向上单极谱峰可以经过左低右高的双极峰转变为正常的向下红外吸收峰(12–18 min). 另外, CO<sub>L</sub>和 CO<sub>B</sub>的谱峰位置随电极结构(沉积时间)改变也略有变化, 但不是很有规律(表1).

CO 谱峰形状与纳米粒子的团聚程度密切相关.<sup>25</sup> 例如 Pucci 等<sup>26,27</sup>发现 CO 吸附在几纳米厚的 Fe 薄膜时, 给出不对称类 Fano 红外光谱; 但当 Fe 薄膜厚度超过 10 nm 时, 谱峰转变为正常的红外吸收. 在我们的实验中, 当沉积时间为 3 min 时, Pt 枝晶还比较稀疏, 很多分枝还没生长完全, 薄膜厚度和晶粒密度较小, CO 表现为双极峰. 随着沉积时间增加, 薄膜变厚, CO 谱峰变为正常的向下吸收峰, 即表现为表面增强红外吸收. 这些现象与 Fe 薄膜上的 CO 吸附红外谱峰变化规律一致. 对于表面增强红外吸收, Osawa 等<sup>7</sup>指出最大的增强一般发生在纳

米粒子之间距离较小, 但没有接触的时候. 在我们的实验中, 当沉积时间为 6 min 时, 形成较完整的 Pt 枝晶, 纳米晶粒密度增大, 粒子与粒子之间的距离减小, CO 谱峰确实表现出最大的增强红外吸收. 沉积时间从 6 min 到 12 min, CO 谱峰形状从向下转变为双极峰, 然后变为向上. 这与之之前 Wu 等<sup>28,29</sup>利用粒子间相互作用与电子-空穴衰减理论, 模拟 CO 吸附红外谱峰的变化趋势是一致的. 电子-空穴衰减理论源于 CO 分子和纳米结构表面间的强相互作用, 它使电子穿过势垒, 引起能量转换, 可能是产生非对称光谱的原因. 随着 Pt 纳米粒子密度增加, 相邻 Pt 纳米粒子上吸附的 CO 会产生相互作用, 并与电子-空穴衰减相互耦合, 导致 CO 谱峰倒反.<sup>29</sup> 继续增加沉积时间, 导致 CO 谱峰方向又逐渐变为正常方向, 这可能与枝晶状 Pt 薄膜变得更加致密, 其性质趋向于本体 Pt 的性质有关. 从以上分析来看, CO 谱峰形状主要取决于纳米粒子之间的间距和薄膜厚

度,尤其是粒子间距,它可能会导致形成增强的局域电场,或影响粒子间相互作用.但更本质原因目前尚不清楚,有待于进一步的理论解释.

## 4 结论

采用方波电位电沉积方法制备了枝晶状Pt薄膜,枝晶长度和枝晶上纳米粒子团聚程度均随沉积时间的增加而增大,导致吸附态CO表现出特殊的红外效应:两种类Fano双极峰,表面增强红外吸收(向下谱峰)和异常红外效应(向上谱峰),以及它们之间的相互转化.谱峰形状的变化主要取决于薄膜厚度,以及枝晶上粒子的间距.对于沉积时间6 min的Pt薄膜,其吸附态CO的红外谱峰强度高达 $\Delta R/R=0.20$ ,表明该薄膜可以作为高灵敏度电极基底,检测电催化过程中的低覆盖度吸附态中间体.

## References

- (1) Bjerke, A. E.; Griffiths, P. R.; Theiss, W. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1967. doi: 10.1021/ac981093u
- (2) Camara, G. A.; Gomes, J. F.; Bergamaski, K.; Teixeira-Neto, E.; Nart, F. C. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *617*, 171. doi: 10.1016/j.jelechem.2008.02.005
- (3) Sato, T.; Okaya, K.; Yano, H.; Wanatabe, M.; Uchida, H. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 450. doi: 10.1021/cs200550t
- (4) Zhang, P.; Wang, L. F.; Xu, J. C. *Spectroscopy and Spectral Analysis* **2003**, *23*, 46. [张平, 王乐夫, 徐建昌. 光谱学与光谱分析, **2003**, *23*, 46.]
- (5) Lin, W. F.; Iwasita, T.; Vielstich, W. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3250. doi: 10.1021/jp984491+
- (6) Harstein, A.; Kirtley, J. R.; Tsang, J. C. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 201. doi: 10.1103/PhysRevLett.45.201
- (7) Osawa, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2861. doi: 10.1246/bcsj.70.2861
- (8) Fano, U. *Phys. Rev.* **1961**, *6*, 1866.
- (9) Lu, G. Q.; Sun, S. G.; Cai, L. R.; Chen, S. P.; Tian, Z. W. *Langmuir* **2000**, *16*, 778. doi: 10.1021/la990282k
- (10) Miki, A.; Ye, S.; Osawa, M. *Chem. Commun.* **2002**, 1500.
- (11) Chen, Y. X.; Miki, A.; Ye, S.; Sakai, H.; Osawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3680. doi: 10.1021/ja029044t
- (12) Huo, S. J.; Xue, X. K.; Yan, Y. G.; Li, Q. X.; Ma, M.; Cai, W. B.; Xu, Q. J.; Osawa, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4162. doi: 10.1021/jp0566966
- (13) Huo, S. J.; Xue, X. K.; Li, Q. X.; Xu, S. F.; Cai, W. B. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25721. doi: 10.1021/jp064036a
- (14) 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, 陈声培, 卢国强. 物理化学学报, **1999**, *15*, 1023.] doi: 10.3866/PKU.WHXB19991113
- (15) Gong, H.; Sun, S. G.; Li, J. T.; Chen, Y. J.; Chen, S. P. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 2933. doi: 10.1016/S0013-4686(03)00358-X
- (16) Chen, Q. S.; Sun, S. G.; Yan, J. W.; Li, J. T.; Zhou, Z. Y. *Langmuir* **2006**, *22*, 10575. doi: 10.1021/la0615037
- (17) Ortiz, R.; Cuesta, A.; Marquez, O. P.; Gutierrez, C. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *465*, 234. doi: 10.1016/S0022-0728(99)00099-6
- (18) Orozco, G.; Gutierrez, C. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *484*, 64. doi: 10.1016/S0022-0728(00)00062-0
- (19) Lin, W. G.; Sun, S. G.; Zhou, Z. Y.; Chen, S. P.; Wang, H. C. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11778. doi: 10.1021/jp025917u
- (20) Chen, Z.; Sun, S. G.; Ding, N.; Zhou, Z. Y. *Chin. Sci. Bull.* **2001**, *46*, 1439. doi: 10.1007/BF03187026
- (21) Chen, Q. S.; Sun, S. G.; Zhou, Z. Y.; Chen, Y. X.; Deng, S. B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3645.
- (22) Gong, H.; Sun, S. G.; Chen, Y. J.; Chen, S. P. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11575. doi: 10.1021/jp0375822
- (23) Chen, Y. J.; Sun, S. G.; Chen, S. P.; Li, J. T.; Gong, H. *Langmuir* **2004**, *20*, 9920. doi: 10.1021/la048484q
- (24) Feltham, A. M.; Spiro, M. *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 177. doi: 10.1021/cr60270a002
- (25) Su, Z. F.; Sun, S. G.; Wu, C. X.; Cai, Z. P. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 044707. doi: 10.1063/1.2953441
- (26) Krauth, O.; Fahsold, G.; Pucci, A. *J. Mol. Struct.* **1999**, *482*, 237. doi: 10.1016/S0022-2860(98)00851-5
- (27) Krauth, O.; Fahsold, G.; Pucci, A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 3113. doi: 10.1063/1.477907
- (28) Wu, C. X.; Lin, H.; Chen, Y. J.; Li, W. X.; Sun, S. G. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 1553. doi: 10.1063/1.1763135
- (29) Wu, C. X.; Zhao, W.; Iwamoto, M.; Ouyang, Z. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 10548. doi: 10.1063/1.481688