

• 研究论文 •

## Fe, Co, Ni-聚合物-C 复合催化剂的制备及对乙醇电催化氧化性能研究

齐巍 周德璧\* 陈素林 黄玉 程翔

(中南大学化学化工学院 长沙 410083)

**摘要** 采用模板聚合物与金属离子配位-碳粉负载-还原方法得到的纳米复合材料 P-M-C (P 为聚合物, M 为 Fe, Co, Ni 金属纳米颗粒, C 为碳粉 XC72)。利用红外光谱(IR)对中间产物进行了表征, 结果表明所制物质为目标产物 P; 透射电镜(TEM)结果表明 Fe, Co, Ni 纳米粒子粒径多数为 20~30 nm, 部分在 10 nm 左右, 纳米粒子均匀地分散在聚合物 P 上; 扫描电镜的能谱(SEM-EDS)分析结果证实了 Fe, Co, Ni 三种元素的存在。通过循环伏安和计时电流法研究表明, 碱性介质中 P-M-C 复合催化剂对乙醇电化学氧化具有高催化活性和稳定性; 反向高效液相色谱(HPLC)结果表明乙醇氧化后的产物部分为乙醛和乙酸的混合物。

**关键词** 聚合物; 阳极电催化剂; 乙醇; 电化学

## Preparation and Electrocatalytic Properties of Fe, Co, Ni-Polymer-C Complex Catalysts for Ethanol Electro-oxidation

Qi, Wei Zhou, Debi\* Chen, Sulin Huang, Yu Cheng, Xiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

**Abstract** P-M-C complex materials were prepared by polymer template coordination with metal-ion loaded with a carbon-reduction method (P standing for polymer, M for nanometal Fe, Co and Ni particles, and C for carbon XC72). The interim production was characterized by IR to be the target polymer P; then the result of TEM indicated that the majority of the Fe, Co and Ni nanoparticles were between the size of 20 and 30 nm, part of which were at 10 nm, which were dispersed uniformly on polymer P. The existence of Fe, Co and Ni was approved by SEM-EDS. The electrocatalytic activity of the P-M-C electrode was investigated by cyclic voltammetry and chronopotentiography. The results showed that in alkaline medium the catalysts exhibited very high electrocatalytic activity and stability for the electro-oxidation of ethanol. HPLC result indicated that a part of the product after the oxidation of ethanol was a mixture of acetaldehyde and acetic acid.

**Keywords** polymer; anode electrocatalyst; ethanol; electrochemistry

随着全世界对能源的需求与日俱增和对环境保护的要求越来越高, 存储方便、便于运输、对人体无毒害的乙醇燃料电池成为受人关注的课题<sup>[1]</sup>。乙醇完全电氧化生成二氧化碳和水是一个 12 电子转移过程, 须断裂 C—C 键, 与甲醇完全电氧化的 6 电子转移过程相比, 反应更困难, 过程复杂, 中间产物多, 极易引起催化剂中毒<sup>[2]</sup>。乙醇阳极催化材料的研发成为开发乙醇燃料电池的重

大技术挑战。

国内外对乙醇阳极催化剂的研究主要是集中在贵金属如 Pt, Pd 等金属, 并以碳为载体。其中 Pt 显示出较高的活性, 但 Pt 对乙醇氧化的电催化是一个自中毒反应, 乙醇氧化生成的中间产物易使 Pt 催化剂中毒。

所以有些研究者便提出了新的研究方向, 向 Pt 中添加金属物质。通常向 Pt 中添加一种或两种元素(如 Ru,

\* E-mail: zhoudb@csu.edu.cn

Received May 13, 2008; revised June 18, 2008; accepted November 3, 2008.

Sn 等)制备二元或三元阳极催化剂, 来提高乙醇氧化的电催化活性和抗 CO 等中间产物中毒的能力, 已知的最好的阳极催化剂二元合金为 PtRu<sup>[3]</sup>合金. 一些研究发现氧化物负载金属 Pt 也是有效的乙醇电催化氧化催化剂<sup>[4]</sup>, 如水合 RuO<sub>2</sub><sup>[5]</sup>, SnO<sub>2</sub><sup>[6,7]</sup>和 WO<sub>3</sub><sup>[8]</sup>等通过与 Pt 协同作用, 提高了对乙醇或甲醇电氧化的催化活性. 最近, Xu 等<sup>[9]</sup>又发现 Pt-CeO<sub>2</sub>/C 催化剂在碱性溶液中对乙醇氧化具有较高的催化活性.

近年来有少量工作致力于非贵金属催化剂的研究, Chu 等<sup>[10]</sup>研究了热处理的四苯基金属电催化剂 HT-MTPP, HT-M1TPP/M2TPP, 如 HT-FeTPP/CoTPP 和 HT-FeTPP/CuTPP. Faubert 等<sup>[11]</sup>用较为简单的前驱体 Fe(OH)<sub>2</sub>C 制备了 Fe 基催化剂. Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>, M<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>, Mo<sub>6-x</sub>M<sub>x</sub>X<sub>8</sub> 三类催化剂在国外研究也较多, 如 Fischer 等<sup>[12]</sup>制备的 Mo<sub>6</sub>Te<sub>8</sub>等催化剂. 近年来 Paolo 等<sup>[13]</sup>报道了他们以 Fe, Co, Ni 过渡金属作为醇类燃料电池的催化剂.

在研究应用于燃料电池新型催化剂的领域, 纳米技术可能是得到突破的途径. 在原子分子尺寸的纳米尺度上, 材料可能表现出与块状相比异乎寻常的性能. 笔者所在实验室, 致力于以过渡金属纳米颗粒为基础的催化剂研究<sup>[14-16]</sup>, 并取得一定的进展.

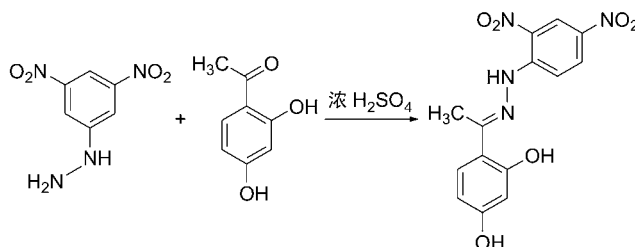
本文主要介绍我们近期一研究结果, 首先制备出一种含有氮和氧配位原子的长链聚合物(平均分子质量在 1000~50000 之间)配体(简称 P), 利用氮和氧原子所具有的孤对电子对与二价金属 Fe(II), Co(II), Ni(II)发生配位作用, 形成一种金属离子配合物. 再将其加载到 XC-72R 上, 最后利用 KBH<sub>4</sub> 将金属离子还原为 Fe, Co, Ni 金属颗粒, 制备成由 XC-72R 载的乙醇电催化氧化的阳极催化剂, 简称 P-M-C. 利用循环伏安和计时电流法对这种材料进行了考察, 显示 P-M-C 对乙醇氧化有显著的催化作用.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂及电极的制备

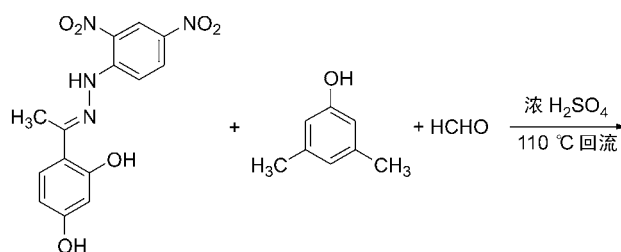
将 0.51 g 2,4-二硝基苯肼(上海国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)溶于 50 mL 甲醇(天津市科米欧化学试剂有限公司, 分析纯)中, 向溶液中加入 1 mL 浓硫酸(株州石英化玻有限公司, 分析纯)使 2,4-二硝基苯肼完全溶解. 然后加入 0.384 g 2,4-二羟基苯乙酮(A Johnson Matthey Company, 分析纯), 溶液由橙色变为深红棕色, 同时有大量沉淀产生, 约 5~8 min 后, 将沉淀进行过滤, 用水(自制蒸馏水)多次洗涤, 得到第一步产物苯腙化合物. 将其悬浮于 50 mL 水中, 再加 0.31 g 3,5-二甲基苯酚(A Johnson Matthey Company, 分析纯)于其中, 同时

采用 1 mL 浓硫酸进行酸化. 并缓慢加入 0.12 mL 甲醛(湖北大学化工厂, 含量 36%, 分析纯), 同时搅拌. 溶液在 110 °C 回流搅拌 8 h 后, 得到的红棕色固体物质用丙酮(天津市大茂化学试剂厂, 分析纯)水溶液(V:V=1:1)洗涤, 然后将其放入 60 °C 烘箱中干燥约 34 h, 即得到聚合物 P. 反应流程如图式 1 和 2.



图式 1 苯腙化合物的制备

Scheme 1 The scheme of phenylhydrazone preparation



图式 2 高聚物 P 的制备

Scheme 2 The scheme of high polymer P preparation

取 0.5 g P 物质溶于 100 mL 丙酮溶液, 使其完全溶解. 利用少许水将 0.065 g Co(CH<sub>3</sub>COO)·4H<sub>2</sub>O (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯); 0.062 g NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (河南焦作市化工三厂, 分析纯); 0.053 g FeCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (天津市大茂化学试剂厂, 分析纯)等金属盐完全溶解, 将其加入上述溶液中, 形成金属离子配合物. 向溶液中加入 5 g VulkanXC-72R (广东台山市化工厂, 化学试剂), 超声波振荡约 10 min 左右使其充分混合. 然后将 10 mL 10%的 KBH<sub>4</sub> (天津化学试剂三厂, 分析纯)逐滴滴加入溶液中, 常温下磁力搅拌使其反应约 30 min. 抽滤使固液分离, 利用 1:1 (V:V)的乙醇水溶液洗涤固体(简称 P-M-C)多次, 然后放入 60 °C 干燥箱中烘干.

取少量 P-M-C, 加入与 P-M-C 比例为 20% 的聚四氟乙烯(PTFE)(含量 60%, 自制), 采用玛瑙研钵使二者充分混合, 利用滚压机将其压制成  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  薄膜, 最后将其压在泡沫镍上制成电极。

## 1.2 理化表征

采用美国 Nicolet 公司生产的 AVATAR 傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片)对第一步产物苯腙化合物及聚合物 P 进行表征. 采用日本产 JEOL-1230 型透射电镜对所制备催化剂的形貌进行表征, 电镜加速电压为 100 kV. 将少量 P-M-C 样品超声分散于乙醇溶液中, 形成均匀的悬浮体, 将悬浮液置于铜网上, 待乙醇挥发后进行观察. 采用日本产 JEOL JSM-6360LV 型扫描电镜, 工作时的加速电压为 20 kV, 聚焦距离为 20 mm, 美国 EDAX 公司生产的 EDX-GENESIS60S 型能谱仪, 对所制备的催化剂进行元素分析.

## 1.3 电化学测试

电化学测试均在 CHI604B 型(上海辰华公司生产)及 Princeton PARSTAT2273 型电化学工作站(美国产)上于室温下进行, 测试了所制备的材料对乙醇电化学氧化的催化性能. 采用三电极体系, 以自制的泡沫镍电极为工作电极, Pt 片( $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ )作为对电极, Hg/HgO 电极(电解液为 1.0 mol/L KOH)作为参比电极. 空白为 1 mol/L KOH 溶液, 另有 1 mol/L KOH+0.5 mol/L  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  和 1 mol/L KOH+1 mol/L  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  的电解质溶液. 循环伏安检测的范围为  $-0.4 \sim 0.4\text{ V}$ , 扫描速度为 0.01 V/s; 计时电流测试在 0.3 V 电位下进行.

## 1.4 乙醇氧化后反应产物 HPLC 检测

采用日本 LC-2010A 型反向高效液相色谱仪检测乙醇氧化后产物. 色谱条件: 流动相为 90%  $\text{CH}_3\text{OH}$  和 10% 0.002 mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 固定相为: 二极管阵列检测器, 工作波长为 215 nm; DiamonsilTM (钻石)高效液相色谱 C18 ( $200\text{ mm} \times 416\text{ mm}$ ,  $5\text{ }\mu\text{m}$ ) 柱温  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ; 进样量 10  $\mu\text{L}$ , 流速为 1 mL/min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 苯腙化合物及 P 的 IR 表征结果

图 1 为第一步产物苯腙化合物的 IR 表征结果. 由图可见在  $3320 \sim 3250\text{ cm}^{-1}$  处有一很弱的肩峰为 NH 伸缩振动吸收峰,  $1616.59\text{ cm}^{-1}$  处为 C=N 伸缩振动吸收峰,  $1230\text{ cm}^{-1}$  处为 C—N 伸缩振动吸收峰, 表明产物中存在 C=N—NH 结构. 在所测谱图中  $3384.46$ ,  $3314.14$ ,  $1616.59$  (C=N) 和  $1214.38\text{ cm}^{-1}$  (C—N) 处有吸收峰, 可以认为有苯腙的结构. 苯乙酮羰基的吸收峰在  $1715\text{ cm}^{-1}$

处, 所以证明产物中已不含苯乙酮.

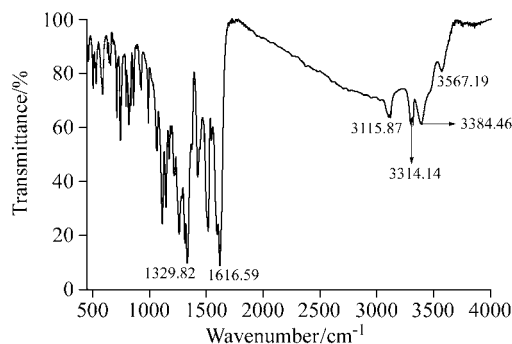


图 1 苯腙化合物的红外图谱

Figure 1 IR profiles of the phenylhydrazone production

图 2 为聚合物 P 的 IR 检测结果, 主要考察是否有 3,5-二甲苯酚以及  $\text{CH}_2$  的加入. 由图可见, 在  $1650\text{ cm}^{-1}$  波数前, 谱线没有发生大的改变, 而在  $2500 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$  波段范围内发生了明显的变化, 说明有新基团的加入.

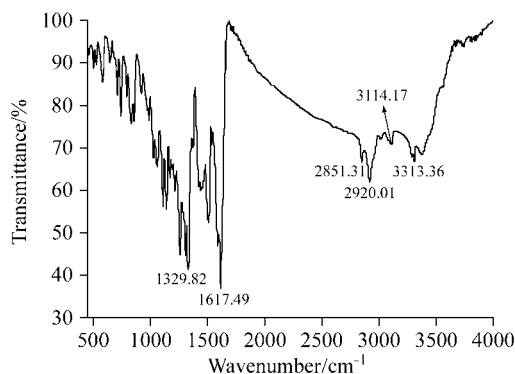


图 2 聚合物 P 的红外图谱

Figure 2 IR profiles of polymer P

对照两张谱图可见, 图谱 2 是在图谱 1 的基础上分别在  $2851.31$  和  $2920.01\text{ cm}^{-1}$  处出现了两个新的吸收峰. 根据文献  $\text{CH}_2$  基团分别在  $2925$ ,  $2850$ ,  $1470$ ,  $725 \sim 720\text{ cm}^{-1}$  等处有吸收峰, 说明新出现的两个峰对应的是  $\text{CH}_2$  基团. 苯腙化合物图谱中  $3384.46\text{ cm}^{-1}$  处的峰在聚合物的图谱中变弱了很多, 另外  $3567.19\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰消失, 证明所制产物是预期的聚合物 P.

### 2.2 P-M-C TEM 检测结果

图 3 为 P-M-C 复合催化剂的 TEM 照片, 图形比例为  $100\text{ nm}$ . 由图可见, Fe, Co, Ni 三种纳米粒子部分粒径为  $10\text{ nm}$  左右, 大部分粒径在  $20 \sim 30\text{ nm}$  之间. 聚合物 P 的存在减少了 Fe, Co, Ni 三种纳米颗粒的团聚, 使三种纳米粒子得到了高度的分散, 比表面积和表面活性有了更大提高.

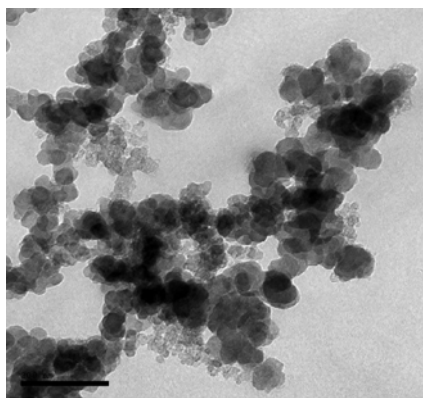


图3 催化剂的 TEM 照片  
Figure 3 TEM image of catalyst

### 2.3 P-M-C SEM-EDS 检测结果

采用 SEM-EDS 对所制备的催化剂 P-M-C 进行元素分析, 结果见图 4 及表 1. 图 4(a) 为样品的 SEM 照片, 采用局部打点的方法, 对催化剂中元素进行定性及定量分析, 图 4(b) 为相应的 EDS 谱图, 图中第一个峰对应的是 C 元素, 由于样品中含有大量的 C, 因此未将其计入总的元素百分含量. 谱图中检测出有 O, S, K, Fe, Co, Ni 峰. 由于 P-M-C 中 Fe, Co, Ni 三种纳米金属的含量较少, 因此三种元素的峰值相对较小. 其中的 O 元素应该是聚合物中所含的氧元素, 而 S 和 K 元素可能是制备过程中带入的.

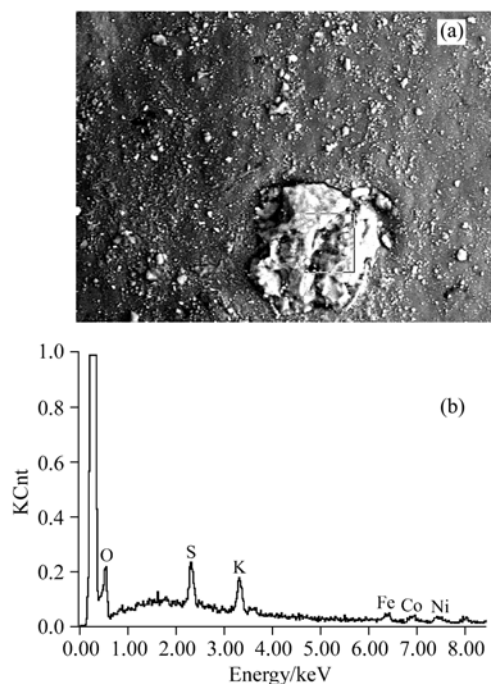


图4 催化剂的 SEM 照片及 EDS 扫描分析结果  
Figure 4 SEM image and EDS results of catalyst  
a: SEM image of catalyst, b: EDS energy spectrum of catalyst

微定点分析的各元素相对含量见表 1, Fe, Co, Ni 三种元素的摩尔百分比分别为 4.51%, 4.16% 和 4.92%, 接近于 1:1:1, 这与制备前三种金属盐加入的物质的量比例是相同的. 说明聚合物 P 与三种金属离子的配位机率是等同的, 同时也证实了 Fe, Co, Ni 三种金属元素的存在.

表 1 通过 EDS 分析测试的催化剂的化学组成(%)

Table 1 EDS measured chemical compositions (%) of spots in catalyst

Element	O	S	K	Fe	Co	Ni
Wt%	42.44	11.90	14.73	9.92	9.65	11.36
At%	67.40	9.43	9.58	4.51	4.16	4.92

### 2.4 电化学检测结果

图 5 为 P-M-C 复合电极在空白 KOH 和不同浓度乙醇电解质溶液中的循环伏安曲线. 由图可见, 在 0.4 V 电位下曲线 a 具有较小的电流, 仅为 2.5 mA, 且在整个正向扫描过程中电流随电位的变化不大. 曲线 b 表明, 随着扫描电位的逐渐增大, 电流随之有明显的增加. 在 0.2 V 时电流急剧增加, 当电位达到 0.4 V 时电流增大到 22 mA. 同样在曲线 c 中, 当扫描电位达到 0.4 V 时电流已达到 32 mA. 即随着乙醇浓度的增大, 相同电位下的电流也相应地随之增大, 说明催化剂对乙醇的电催化氧化起到了一定的催化作用. 正向扫描时曲线 b 和 c 中各出现一乙醇阳极氧化峰, 氧化电流都起于 -0.05 V. 曲线 b 中峰电位为 0.03 V, 峰电流密度为  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; 曲线 c 中峰电位为 0.03 V, 峰电流密度为  $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

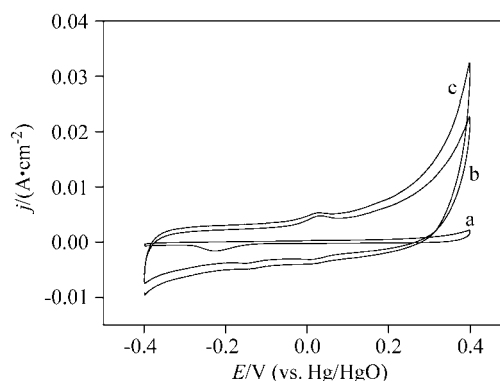


图 5 不同电解质中测定的循环伏安曲线

Figure 5 Cyclic voltammograms in different electrolyte (a) 1 mol/L KOH; (b) 0.5 mol/L  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  + 1 mol/L KOH; (c) 1 mol/L  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  + 1 mol/L KOH

图 6 为 P-M-C 电极在 0.3 V 电位下测得的计时电流曲线. 由图可见, 在 1 mol/L KOH 溶液中测定的计时电流曲线(曲线 a), 计时电流密度很小, 且随着时间的增长, 电流密度并未发生明显变化. 在 0.5 mol/L  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  溶

液中测定的计时电流曲线(曲线 b), 计时电流密度有明显的增加, 说明 P-M-C 材料对乙醇氧化具有催化作用. 在 1.0 mol/L  $C_2H_6O$  溶液中测定的计时电流曲线(曲线 c), 与曲线 b 相比, 电流密度又有所增加, 即随着乙醇浓度的增大, 乙醇在 P-M-C 复合材料上电化学氧化放电电流密度随之增大. 放电电流曲线 b 在 200 s 后达到平稳, 曲线 c 在 300 s 后达到平稳. 这进一步证实了所制 P-M-C 复合材料对乙醇的电化学氧化具有催化作用.

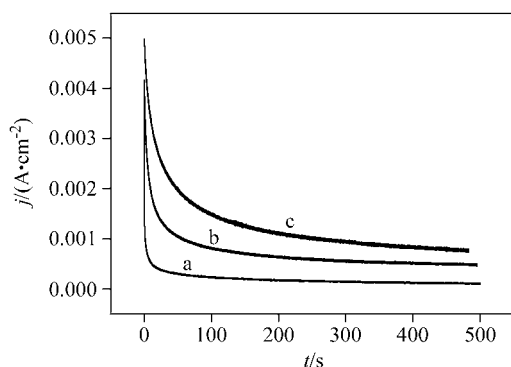


图 6 P-M-C 电极在 0.3 V 电位下的计时电流曲线

Figure 6 Time vs. current plots of P-M-C electrode recorded at 0.3 V

a—1 mol/L KOH, b—0.5 mol/L  $C_2H_6O$ +1 mol/L KOH, c—1 mol/L  $C_2H_6O$ +1 mol/L KOH

## 2.5 反向高效液相色谱 HPLC 检测结果

图 7 为乙醇电化学氧化后氧化产物 HPLC 检测图谱. 根据文献[16, 17], 当乙醇浓度大于 0.05 mol/L 时乙醛成为主要产物, 其次是乙酸, 最难生成二氧化碳. 因为乙醇在氧化成乙醛时, 自身存在一个氧原子, 比较容易; 然后是乙酸; 氧化成  $CO_2$  是最困难的, 乙醇中碳-碳键的断裂需要很大的能量, 且非常的困难, 所以氧化产物最有可能是乙醛和乙酸.

为使电解液中乙醇能够大量的发生电化学氧化反应, 制备一个面积约为 9  $cm^2$  的 P-M-C 电极片, 然后采用计时电流法使 1.0 mol/L  $C_2H_6O$  乙醇发生电化学氧化, 放电时间设定为 4000 s, 测定电位为 0.3 V. 待放电完成后, 取少量电解液进行 HPLC 检测.

由图 7 可见, 在保留时间为 2.46 和 5.54 min 处有两个很明显的吸收峰, 标样 1.0 mol/L 乙醇在此波长下是无吸收峰的(图谱未给出), 说明乙醇已被氧化, 并且有新物质生成, 推断新物质可能是乙酸或乙醛. 同样波长下, 测定标准样品 1.0 mol/L 乙醛和 1.0 mol/L 乙酸的纯溶液(图谱未给出), 结果显示乙酸在 4.31 min 处有明显的吸收峰, 乙醛在 4.40 min 处有相对较弱的吸收峰. 图谱 7 中在 5.54 min 处有一峰形较宽的吸收峰, 由于其他物质的存在, 会导致乙醛和乙酸的吸收峰发生滞后的

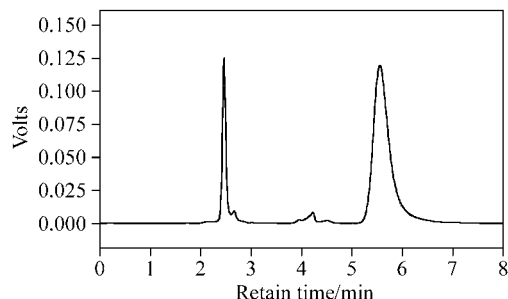


图 7 乙醇电化学氧化产物 HPLC 图谱

Figure 7 HPLC image of the electrooxidation of ethanol

现象, 所以 5.54 min 处的吸收峰应该是乙醛和乙酸的重叠峰. 大峰之间的两个小峰可能是杂质峰, 对于在 2.46 min 处的吸收峰, 可能是待测样中含有大量的钾离子所致. 这足以说明, 在 P-M-C 复合催化剂的作用下, 乙醇发生了电化学氧化反应, 部分产物是乙醛和乙酸, 可能生成了一定量的  $CO_2$  气体.

## 3 结论

聚合物 P 与 Fe, Co, Ni 金属纳米颗粒配合而成的配合物加载在 XC72 上制备的 P-M-C 复合材料, Fe, Co, Ni 金属颗粒的粒径比较小, 部分约为 10 nm, 大部分为 20~30 nm; 并且 Fe, Co, Ni 金属纳米颗粒在聚合物 P 上得到了很好的分散, 增大了催化剂的比表面积. 碱性介质中 P-M-C 复合催化剂对乙醇电化学氧化具有明显的催化作用, 催化剂的稳定性也比较好.

## References

- Zhu, K.; Chen, Y.-X.; Zhang, J.-Y. *Chin. J. Power Sources* **2004**, 28(3), 187 (in Chinese). (朱科, 陈延禧, 张继炎, 电源技术, **2004**, 28(3), 187.)
- Song, S.-Q.; Chen, L.-K.; Liu, J.-G.; Wei, Z.-B.; Xin, Q. *Electrochemistry* **2002**, 8(1), 105 (in Chinese). (宋树芹, 陈利康, 刘建国, 魏昭彬, 辛勤, 电化学, **2002**, 8(1), 105.)
- Liu, R.-X.; Smotkin, E. S. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 535(1~2), 49.
- Chen, X.-X.; Lu, J.-S.; Wang, L.-N.; Zhou, Y. *Chinese Battery Industry* **2004**, 9(1), 41 (in Chinese). (陈先学, 卢建树, 王丽娜, 周颖, 电池工业, **2004**, 9(1), 41.)
- Ren, X.-M.; Wilson, M. S.; Gottesfeld, S. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143(1), L12~L15.
- Santos, A. L.; Profeti, D.; Olivi, P. *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 2615.
- Jiang, L.-H.; Sun, G.-Q.; Zhou, Z.-H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 8774.

- 8 Raghuvver, V.; Viswanathan, B. *J. Power Sources* **2005**, *144*, 1.
- 9 Xu, C.-W.; Shen, P.-K. *J. Power Sources* **2005**, *142*, 27.
- 10 Chu, D.; Jiang, R.-Z. *Solid State Ionics* **2002**, *148*(3,4), 591.
- 11 Faubert, G.; Côté, R.; Guay, D. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*(14~15), 1969.
- 12 Fischer, C.; Alonso Vante, N.; Fiechter, S. *J. Appl. Electrochem.* **1995**, *25*, 1004.
- 13 Paolo, Bert, Como (IT); Claudio Bianchini, Firenze (IT). *US 0058500*, **2006** [Patent Application Publication **2006**, *10*, 532030].
- 14 Cui, L.-L.; Zhou, D.-B.; Qu, J.-L.; Hu, J.-W. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2007**, *11*, 1970 (in Chinese).  
(崔莉莉, 周德璧, 曲军林, 胡剑文, 无机化学学报, **2007**, *11*, 1970.)
- 15 Lai, Y.; Zhou, D.-B.; Hu, J.-W.; Cui, L.-L. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*(9), 1015 (in Chinese).  
(赖渊, 周德璧, 胡剑文, 崔莉莉, 化学学报, **2008**, *66*(9), 1015.)
- 16 Lu, D.; Zhou, D.-B.; Hu, J.-W. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*(4), 403 (in Chinese).  
(吕董, 周德璧, 胡剑文, 化学学报, **2008**, *66*(4), 403.)
- 17 Hitmi, H.; Belgsir, E. M.; Leger, J. M.; Lamy, C.; Lezna, R. *O. Electrochim. Acta* **1994**, *39*(3), 407.

(A0805131 Chen, J.; Zheng, G.)