

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 乙二醛在Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt修饰电极上的电催化氧化

褚道葆\* 何建国 侯源源 徐迈 王树西  
王建 查龙武 张雪娇

(安徽师范大学化学与材料科学学院, 安徽省功能性分子固体重点实验室, 分子基材料重点实验室, 安徽 芜湖 241000)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶和电沉积法制备Ti基纳米TiO<sub>2</sub>-Pt(Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt)修饰电极. X射线衍射(XRD)表明纳米TiO<sub>2</sub>为锐钛矿型, 扫描电镜(SEM)显示Pt纳米粒子在纳米TiO<sub>2</sub>多孔膜的表面呈现簇分散状态, 平均粒径约25 nm. 通过循环伏安(CV)和计时电流法研究了Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt修饰电极对乙二醛直接电氧化的电催化活性, 结果表明, 修饰电极对乙二醛的直接电氧化呈现良好的催化活性, 在0.60和1.23 V(*vs* SCE)出现两个氧化峰, 二者电流密度分别为16和42 mA·cm<sup>-2</sup>, 约为纯Pt电极的2倍和1.5倍, 反应过程受浓差扩散控制.

**关键词:** 电催化; Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt修饰电极; 直接氧化; 乙二醛; 乙醛酸

**中图分类号:** O646

## Electrocatalytic Oxidation of Glyoxal on Ti/NanoTiO<sub>2</sub>-Pt Modified Electrode

CHU Dao-Bao\* HE Jian-Guo HOU Yuan-Yuan XU Mai WANG Shu-Xi  
WANG Jian ZHA Long-Wu ZHANG Xue-Jiao

(Key Laboratory of Molecular Based Materials, Anhui Key Laboratory of Functional Molecular Solids, College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, Anhui Province, P. R. China)

**Abstract:** A nano-TiO<sub>2</sub> film electrode loaded with Pt nanoparticles (Ti/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt) was prepared by a sol-gel method and electrochemical deposition technique. The formation of an anatase phase of TiO<sub>2</sub> was confirmed by X-ray diffraction (XRD). Scanning electron microscopy (SEM) images showed that cluster scattered state Pt particles were distributed on the surface of the multi-nanoporous TiO<sub>2</sub> film and the average particle size of Pt particles was about 25 nm. The electrocatalytic oxidation of glyoxal on the Ti/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt modified electrode was investigated by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry. The results showed that the Ti/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt modified electrode exhibited significant electrocatalytic activity for the oxidation of glyoxal. The oxidation peak potentials were 0.60 and 1.23 V (*vs* SCE (saturated calomel electrode)). Current densities were 16 and 42 mA·cm<sup>-2</sup>, respectively, and they were about 2 and 1.5 times as high as those of a pure Pt electrode. The reaction process was controlled by concentration diffusion.

**Key Words:** Electrocatalysis; Ti/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt modified electrode; Direct oxidation; Glyoxal; Glyoxylic acid

有机电化学合成对环境友好, 符合“原子经济性”要求, 是一种可持续发展的绿色化学方法, 已得到国内外研究者的广泛重视<sup>[1-3]</sup>. 乙醛酸是一种应用广泛的精细化学品, 其工业合成方法主要包括化学

法和电解法<sup>[4-14]</sup>, 同时也有酶法合成的报道<sup>[15]</sup>. 其中电解法(包括草酸阴极还原法和乙二醛阳极氧化法)具有生产清洁、工艺简单、反应过程易控等优点. 但由于草酸在水中的溶解度较小, 经减压蒸馏才能得

Received: January 18, 2009; Revised: March 9, 2009; Published on Web: May 26, 2009.

\*Corresponding author. Email: dbchu@sina.com; Tel: +86-553-3883517.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20476001), Natural Science Foundation of Anhui Province, China (070414160) and Natural Science Foundation of Higher Education Institutions, China (KJ2007A010).

国家自然科学基金(20476001)、安徽省自然科学基金(070414160)及高校自然科学基金(KJ2007A010)资助

到20%的乙醛酸,加上Pb阴极的极化和腐蚀,使草酸电还原法的工业应用受到限制<sup>[5,6]</sup>.乙二醛电氧化法主要以Cl<sup>-</sup>或Br<sup>-</sup>为媒质在阳极间接氧化乙二醛合成乙醛酸<sup>[9,12,14]</sup>,可直接生成浓度大于20%的乙醛酸,但存在氯气对设备腐蚀严重,氯气和溴蒸气易泄漏污染环境的缺点.同时,工业上使用的铅阳极腐蚀严重,腐蚀产物二氧化铅易将隔膜磨破,且电极易失活导致电流效率和化学产率降低<sup>[14]</sup>.因而发展高催化活性和稳定性的新型阳极材料,探索电化学合成乙醛酸的新方法意义重大.本文采用溶胶-凝胶和电沉积法制备Ti基纳米TiO<sub>2</sub>-Pt(Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt)电极,用X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对电极进行表征,通过循环伏安(CV)和计时电流法研究了Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt修饰电极对乙二醛直接电氧化的电催化活性.

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

乙二醛(40%(质量分数, *w*))水溶液,上海国药集团有限公司,化学纯;无水乙醇、乙酰丙酮、四丁基溴化铵、丙酮、氢氟酸、硫酸、乙二醇、六水合氯铂酸均为分析纯.溶液均用二次蒸馏水配制,Ti金属采用TA1型的纯钛金属(纯度为99.5%, *w*).电化学实验使用CHI660A电化学工作站(USA, CH Instrument)和LK2005微机电化学分析系统(天津兰力科公司).SRJX型马弗炉(上海金沪电热仪器厂),X射线衍射(XRD)测试使用日本(Shmadzu)生产的XRD-6000型X射线衍射仪,Cu K<sub>α</sub>.SEM表征使用FE-SEM电子显微镜(JSM-6700F, JEOL),IR光谱采用FT-IR8400s型傅立叶变换红外光谱仪(Shimadzu, Japan).

### 1.2 Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt电极的制备和表征

纳米TiO<sub>2</sub>溶胶按文献方法<sup>[16-20]</sup>制成.纯钛金属条被截成所需大小,经过由粗到细,不同型号的金刚砂纸打磨后,依次用丙酮、无水乙醇洗涤除油,再放入氢氟酸和乙二醇(体积比为1:4)的混合溶液中清洗1-2 min,用二次蒸馏水、丙酮、无水乙醇各超声洗涤10 min,采用提拉法将纳米TiO<sub>2</sub>溶胶涂覆在表面洁净的Ti基体上,自然干燥后在红外灯下加热15 min,然后置于马弗炉中恒温(450 °C)焙烧30 min,冷却后取出.上述过程重复4-5次,即制成Ti/纳米TiO<sub>2</sub>膜电极.将制得的膜电极在5 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>的稀硫酸溶液中用循环伏安法进行电沉积<sup>[21]</sup>,在-0.2-0.4 V电位条件下扫描60圈,再在0-0.4 V欠电

位条件下扫描30圈,使Pt纳米粒子分散在纳米TiO<sub>2</sub>膜上,制得Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt修饰电极(电极面积0.01 cm<sup>2</sup>).

### 1.3 循环伏安和计时电流研究

测试电解槽为自制的三电极单室无隔膜玻璃电解槽.以Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt电极(0.01 cm<sup>2</sup>)作研究电极,大面积Pt片电极作辅助电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),以0.50 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>为支持电解质,改变乙二醛的浓度(0.10-0.40 mol·L<sup>-1</sup>)在不同扫描速率下得到循环伏安曲线.计时电流法采用0.30 mol·L<sup>-1</sup>乙二醛和0.50 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合溶液为电解液,控制电极电势为0.6 V,电解60 min,研究电流与时间的关系.将上述电解液继续电解到110%理论电量,反应后的电解液经浓缩、冷却、结晶,通过熔点测定和红外光谱对产物进行分析.电化学测试前均先通入氩气驱赶掉溶液中溶解的空气,所有操作均在室温和常压下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD和SEM表征

图1a为用溶胶-凝胶法制备的纳米TiO<sub>2</sub>的XRD图.由图可见,纳米TiO<sub>2</sub>的晶型为均一的锐钛矿型结构.晶型的衍射峰分别对应(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)等晶面,粒子的平均大小通过Scherrer方程( $d=0.9\lambda/\beta_{1/2}\cos\theta$ ,  $\lambda=0.154056$  nm,  $\theta$ 为衍射峰对应的衍射角,  $\beta_{1/2}$ 为2 $\theta$ 值的半峰宽)计算约为12 nm.

图1b为电沉积得到的纳米TiO<sub>2</sub>-Pt的XRD图,图中出现铂的衍射峰(如★所示),最强峰的2 $\theta$ 衍射角为39.76°,其次出现在47.89°、68.42°和81.20°处,分别为Pt的(111)、(200)、(220)和(311)晶面衍射峰,通过Scherrer方程计算Pt纳米粒子的粒径约为20 nm.

图2为Ti/纳米TiO<sub>2</sub>膜和Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt修饰电极的SEM图.由图可见,电极表面的TiO<sub>2</sub>为多孔网状结构,平均粒径为20 nm,粒子大小比通过XRD所测出来的大,偏大的原因可能是因为在形成膜的过程中纳米粒子团聚造成的.电沉积Pt纳米粒子较好地分散在纳米TiO<sub>2</sub>膜表面上,形成表面积很大的纳米Pt簇,进而比通过XRD所测出来的粒径大,Pt纳米粒子的平均粒径约为25 nm,Pt纳米结构有利于提高电极的电催化活性.

### 2.2 乙二醛在Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt电极上的直接电氧化

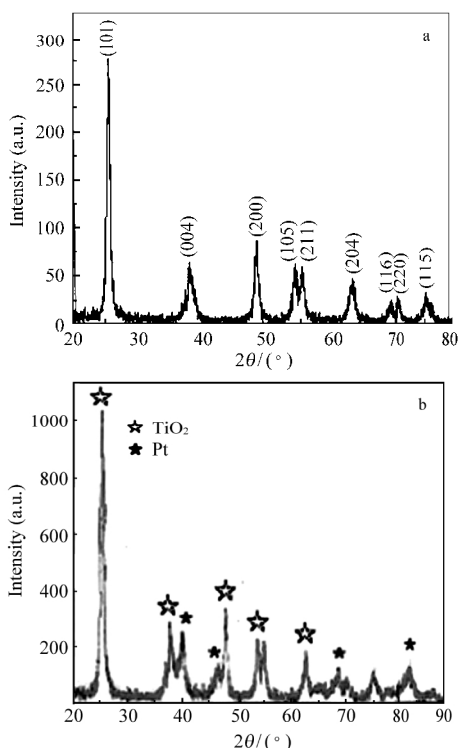


图1 纳米TiO<sub>2</sub>膜(a)和纳米TiO<sub>2</sub>-Pt(b)电极的XRD图  
Fig.1 XRD patterns of nano-TiO<sub>2</sub> film (a) and nanoTiO<sub>2</sub>-Pt (b) electrodes

图3中的实线和虚线分别为Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt电极在0.30 mol·L<sup>-1</sup>乙二醛+0.50 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中和0.50 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的循环伏安曲线.从图3可以明显看出,修饰电极在0.50 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中有两对氢的吸脱附电流峰,呈现出纳米Pt电极的典型电化学特征<sup>[22-26]</sup>.加入乙二醛后观察到溶液中氢的吸脱附电流被显著抑制,表明乙二醛在Pt微粒电极表面发生解离吸附.同时在电位正向扫描到0.60和1.23 V时观察到两个氧化峰,第一个氧化峰(峰I)为乙二醛直接氧化为乙醛酸,第二个氧化峰(峰II)为乙二醛氧化产物乙醛酸在电极表面进一步氧化为乙二酸.反向电位扫描时,Pt氧化物种在0.43 V被还

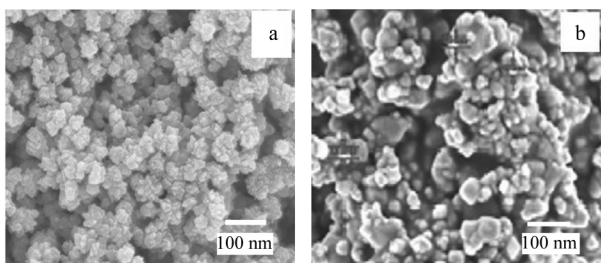


图2 Ti/纳米TiO<sub>2</sub>膜(a)和Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt(b)电极的SEM图  
Fig.2 SEM photographs of Ti/nanoTiO<sub>2</sub> film (a) and Ti/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt (b) electrodes

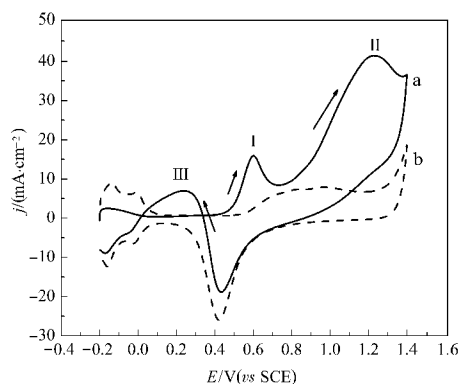


图3 Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt电极的循环伏安行为  
Fig.3 Cyclic voltammograms of Ti/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt electrode

(a) 0.30 mol·L<sup>-1</sup> glyoxal + 0.50 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
(b) 0.50 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; scan rate: 50 mV·s<sup>-1</sup>

原使电极催化活性恢复,在0.24 V出现氧化电流峰(峰III),与其它有机小分子如甲醇、乙醇的CV反向扫描时的氧化特征类似<sup>[22,23]</sup>,为催化剂的表面被一些中间产物“毒化”,当电位负向扫描至氢区后,氢的吸附过程重新受到抑制.

图4为乙二醛在不同电极上的电化学氧化行为.由图可见,乙二醛在Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt修饰电极和纯Pt电极均具有相似的氧化峰,而在玻碳电极和石墨电极上无明显氧化峰.乙二醛在Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt电极上的两个氧化峰(峰I和峰II)电流分别为纯Pt电极的2倍和1.5倍,表明Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt电极对乙二醛直接电氧化具有更高的催化活性.这可能是由于分散在纳米TiO<sub>2</sub>多孔膜表面上的纳米结构Pt具有较大的比表面积,同时Pt和TiO<sub>2</sub>电子相互作用改变了Pt的电子结构<sup>[27]</sup>,从而进一步提高了修饰电极的

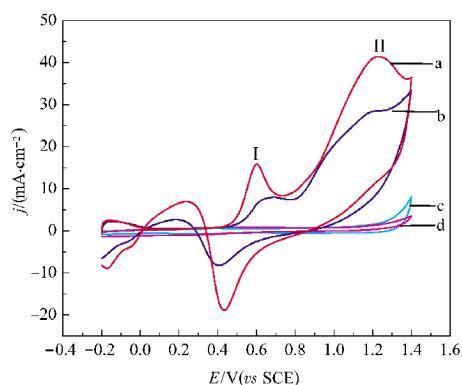


图4 0.30 mol·L<sup>-1</sup>乙二醛在不同电极上的循环伏安曲线  
Fig.4 Cyclic voltammograms of 0.30 mol·L<sup>-1</sup> glyoxal on different electrodes

(a) Ti/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt, (b) Pt, (c) graphite, (d) glassy carbon;  
scan rate: 50 mV·s<sup>-1</sup>; 0.50 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

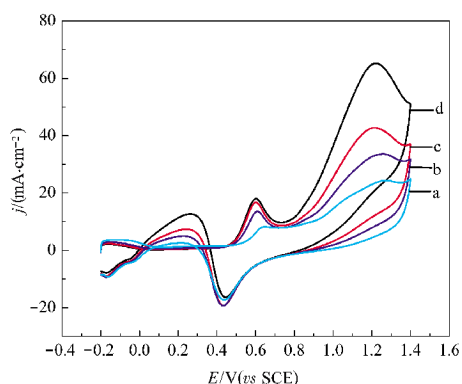


图5 不同浓度的乙二醛在Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt电极上的循环伏安图

Fig.5 Cyclic voltammograms of the different concentrations of glyoxal on Ti/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt electrode  
 $c_{\text{glyoxal}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ : (a) 0.10, (b) 0.20, (c) 0.30, (d) 0.40; scan rate:  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

电催化活性.

### 2.3 乙二醛浓度和扫描速率对电催化氧化的影响

图5是不同浓度的乙二醛在Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt电极上的循环伏安图.由图可知,随着浓度的增加,乙二醛在电极上的氧化峰电流增大,峰电位几乎保持不变,原因是当底物浓度增大时,本体溶液和扩散层的浓度都增大,峰电流随着增大,说明高浓度乙二醛有利于直接电氧化反应.

图6比较了在 $0.30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙二醛+ $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中不同扫描速率下乙二醛在Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt电极的循环伏安行为.从图6可以清楚地看出,在 $25\text{--}200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率范围内,对于乙二醛电氧化为乙醛酸的氧化峰(即峰I),随着扫描速率的增加峰电流增大,峰电位随扫描速率的增加正移,且

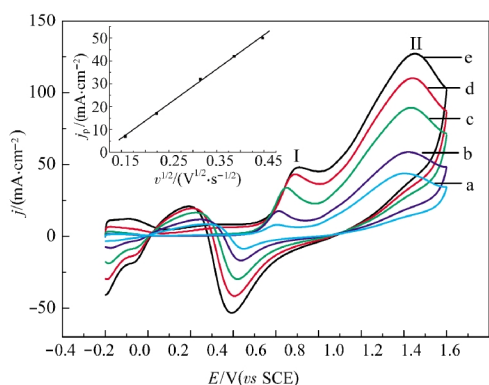


图6 乙二醛在Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt电极上不同扫描速率的循环伏安图

Fig.6 Cyclic voltammograms of glyoxal on Ti/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt electrode at the different scan rates

$0.30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  glyoxal +  $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  
 scan rate ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ): (a) 25, (b) 50, (c) 100, (d) 150, (e) 200;  
 Insert is the relation of  $j_p$  vs  $v^{1/2}$ .

$j_p-v^{1/2}$ 呈线性增长关系(参见图6内插图),说明电活性物质对乙二醛在电极界面的传质为线性扩散<sup>[28]</sup>,电极过程是由乙二醛向电极/溶液界面的扩散所控制.

### 2.4 计时电流研究

图7为Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt电极和纯Pt电极在 $0.30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙二醛+ $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中恒定电极电势为 $0.60 \text{ V}$ 电解 $60 \text{ min}$ 的计时电流曲线.较高的起始电流主要归因于双电层充电电流, $5 \text{ min}$ 后电流趋向平缓.比较曲线a和b可以明显看出,乙二醛在Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt电极上的直接氧化稳态电流密度近似为纯Pt电极的两倍,且经 $60 \text{ min}$ 电解后修饰电极仍保持较高的电流密度.电解后得到的晶体,测试其熔点为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,与文献[29]相符,证明是乙醛酸一水合物.同时进行红外光谱检测(图略),其特征吸收峰为 $1742 \text{ cm}^{-1}$ (醛基)、 $1634 \text{ cm}^{-1}$ (羧基)、 $3650 \text{ cm}^{-1}$ (水分子O—H).经对照,与标准的IR谱图一致,表明产物为一水合乙醛酸,产率为 $63\%$ ,电流效率可达 $84\%$ .

通过循环伏安法和计时电流测定研究表明,Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt电极对乙二醛直接电氧化具有高催化活性和稳定性;在图6中 $0.60 \text{ V}$ 的第一个氧化峰(峰I)为乙二醛直接氧化为乙醛酸, $1.23 \text{ V}$ 的第二个氧化峰(峰II)对应乙二醛氧化产物乙醛酸在电极表面进一步氧化为乙二酸;峰I和峰II的峰电位差为 $0.63 \text{ V}$ ,大的峰电位差有利于控制电解电位合成乙醛酸,避免副产物乙二酸的生成.而以Cl<sup>-</sup>或Br<sup>-</sup>为媒质的间接电氧化,其Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>和Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup>电对的电极电位分

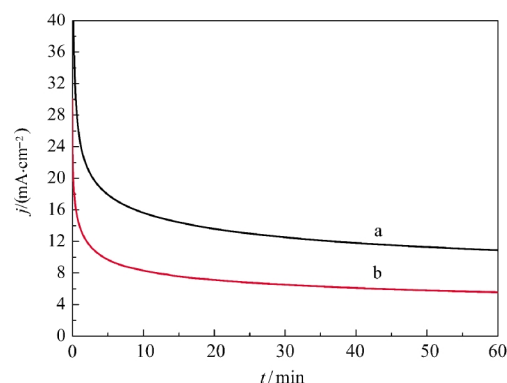
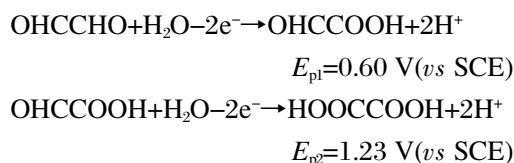


图7 乙二醛在Ti/纳米TiO<sub>2</sub>-Pt和纯Pt电极上的计时电流曲线

Fig.7 Chronoamperograms of glyoxal on Ti/nanoTiO<sub>2</sub>-Pt (a) and pure Pt (b)  
 $0.30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  glyoxal +  $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at  $0.60 \text{ V}$

别 1.36 V 和 1.06 V(*vs* NHE), 氧化性较强, 容易进一步氧化乙二醛生成草酸<sup>[14]</sup>. 乙二醛在 Ti/纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt 电极上的直接电氧化反应式如下:



### 3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了多孔纳米 TiO<sub>2</sub> 膜电极, 通过电沉积法在纳米 TiO<sub>2</sub> 膜表面修饰 Pt 纳米粒子制得 Ti/纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt 电极, Pt 纳米粒子较好地分散在纳米 TiO<sub>2</sub> 表面, 粒径约为 25 nm. 循环伏安法和计时电流法研究结果表明, Ti/纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极对乙二醛的直接电氧化呈现高催化活性和稳定性, 在 0.60 和 1.23 V(*vs* SCE) 出现两个明显的不可逆氧化峰, 分别对应于乙二醛氧化为乙醛酸和乙醛酸在更高电位下氧化为乙二酸, 反应过程受浓差扩散控制. Ti/纳米 TiO<sub>2</sub>-Pt 修饰电极有望作为乙二醛电氧化合成乙醛酸的高活性催化电极.

### References

- Donohoe, T. J. Oxidation and reductions in organic synthesis. Oxford: Oxford University Press, 2000: 53-100
- Okajima, M.; Soga, K.; Nokami, T.; Suga, S.; Yoshida. *J. Org. Lett.*, **2006**, **8**: 5005
- Chu, D. B.; Xu, M.; Lu, J.; Zheng, P.; Qin, G. X.; Yuan, X. M. *Electrochemistry Communications*, **2008**, **10**: 350
- Niu, Y. L.; Xu, Z.; Li, M.; Li, R. F. *Chinese Chemical Letters*, **2008**, **19**(2): 245
- Liu, X.; Li, Y. Z.; Hu, R. S.; Gu, D. P. *Electrochemistry*, **2004**, **10** (1): 41 [刘欣, 李宇展, 胡瑞省, 顾登平. 电化学, **2004**, **10**(1): 41]
- Pierre, G.; El Kordi, M.; Cauquis, G.; Mattioda, G.; Christidis, Y. *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, **186**(1-2): 167
- Pierre, G.; El Kordi, M.; Cauquis, G. *Electrochimica Acta*, **1985**, **30**(9): 1227
- Xia, S. Q.; Chen, S. P.; Sun, S. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, **17** (2): 140 [夏盛清, 陈声培, 孙世刚. 物理化学学报, **2001**, **17**(2): 140]
- Zhang, X. S.; Dai, Y. C.; Chen, Y. S. The process of electroreduction of oxalic acid to glyoxylic acid. CN Patent, 1281063A. 2001 [张新胜, 戴迎春, 陈银生. 草酸电解还原制备乙醛酸的工艺. 中国专利, CN1281063A. 2001]
- Jalbout, A. F.; Zhang, S. *Acta Chim. Solv.*, **2002**, **49**: 917
- Burmeister, R.; Deller, K.; Despeyroux, B.; Hatte, C. Catalyst for the production of a glyoxylic acid by catalytic of glyoxal and method of its production. U.S. Patent, 5395965. 1995
- Chen, Y. S.; Zhang, X. S.; Dai, Y. C. *Electrochemistry*, **2002**, **8**(1): 60 [陈银生, 张新胜, 戴迎春. 电化学, **2002**, **8**(1): 60]
- Gallezot, P.; Mésantourne, R.; Christidis, Y. *J. Catal.*, **1992**, **133**: 479
- Xia, N.; Zheng, X.; Chen, R. Y.; Chen, Z. *Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition)*, **2007**, **6**: 60 [夏宁, 郑曦, 陈日耀, 陈震. 福建师范大学学报(自然科学版), **2007**, **6**: 60]
- Zhang, J. G.; Yang, J. *Journal of Microbiology*, **2003**, **23**(3): 32 [张建国, 杨洁. 微生物学杂志, **2003**, **23**(3): 32]
- Chu, D. B.; Shen, G. X.; Zhou, X. F.; Lin, C. J. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **2002**, **23**(4): 678 [褚道葆, 沈广霞, 周幸福, 林昌健. 高等学校化学学报, **2002**, **23**(4): 678]
- Gu, J. S.; Chu, D. B.; Zhou, X. F.; Shen, G. X. *Acta Chimica Sinica*, **2003**, **61**(9): 1405 [顾家山, 褚道葆, 周幸福, 沈广霞. 化学学报, **2003**, **61**(9): 1405]
- Chen, X. B.; Mao, S. S. *Chem. Rev.*, **2007**, **107**: 2891
- Zhou, X. F.; Chu, D. B.; Wang, S. W.; Lin, C. J.; Tian, Z. Q. *Mater. Res. Bull.*, **2002**, **37**: 1851
- Hao, Y. Z.; Han, W. T. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(2): 221 [郝彦忠, 韩文涛. 物理化学学报, **2006**, **22**(2): 221]
- Chu, D. B.; Feng, D. X.; Zhang, J. H.; Lin, H. S.; Hu, W. L.; Tian, Z. W. *Acta Chimica Sinica*, **2005**, **63**(22): 2027 [褚道葆, 冯德香, 张金花, 林华水, 胡维玲, 田昭武. 化学学报, **2005**, **63**(22): 2027]
- Wang, Q.; Sun, G. Q.; Jiang, L. H.; Xin, Q.; Sun, S. G.; Jiang, Y. X.; Chen, S. P.; Jusys, Z.; Behm, R. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, **9**(21): 2686
- Li, N. H.; Sun, S. G.; Chen, S. P. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, **430**: 57
- Sun, S. G.; Clavilier, J.; Bewick, A. J. *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, **240**: 147
- Sun, S. G.; Lipkowski, J.; Altounian, Z. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, **137**: 2443
- Pan, L. M.; Zhou, Z. Y.; Chen, D. J.; Sun, S. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(10): 1739 [潘磊明, 周志有, 陈德俊, 孙世刚. 物理化学学报, **2008**, **24**(10): 1739]
- Park, K. W.; Choi, J. H.; Kwon, B. K.; Lee, S. A.; Sung, H. Y.; Ha, H. Y.; Hong, S. A.; Kim, H.; Wiecekowski, A. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**: 1869
- Chu, D. B.; Qin, G. X.; Yuan, X. M.; Xu, M.; Lu, J.; Zheng, P. *J. Porous Mater.*, **2008**, **15**: 661
- Pei, L.; Wang, Q. J.; Liu, F. S.; Yu, S. T. *Environmental Protection of Chemical Industry*, **2007**, **27**(6): 559 [裴蕾, 王庆军, 刘福胜, 于世涛. 化工环保, **2007**, **27**(6): 559]