

• 研究论文 •

四磺酸基酞菁钴对于光滑 Pt 电极上氧还原过程的影响

吕艳卓 徐维林 薛新忠
刘长鹏 陆天虹 邢 巍*

(中国科学院长春应用化学研究所 中国科学院研究生院 长春 130022)

摘要 将大环化合物四磺酸基酞菁钴(CoTSPc)加入到电解液中, 研究了其对 Pt 阴极催化氧还原以及耐甲醇性能的影响. 实验结果发现, 这种影响与加入到溶液中的 CoTSPc 的浓度有关, 当溶液中加入 CoTSPc 的浓度为 $0.09 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Pt 电极催化氧还原的电流基本不变, 而有效抑制了甲醇在阴极的氧化, 使甲醇氧化的峰电流值下降 79.7%.

关键词 直接甲醇燃料电池; 阴极氧还原; 四磺酸基酞菁钴; 耐甲醇

Effect of Cobalt Tetrasulfonate Phthalocyanine on the Process of Oxygen Reduction at the Pt Electrode

LÜ, Yan-Zhuo XU, Wei-Lin XUE, Xin-Zhong LIU, Chang-Peng
LU, Tian-Hong XING, Wei*

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The transition metal complex of cobalt tetrasulfonate phthalocyanine (CoTSPc) was added into the electrolyte of $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sulfuric acid and its effect on oxygen reduction and methanol tolerant ability at cathodic Pt electrode was studied. The results showed that this kind of effect was concentration dependent and when the concentration of CoTSPc in the electrolyte was $0.09 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, the oxygen reduction reaction at the cathodic Pt electrode was not affected, however methanol oxidation at the same electrode was effectively restrained—methanol oxidation current was decreased by 79.7% compared to the case without CoTSPc in the electrolyte.

Keywords direct methanol fuel cell; cathodic oxygen reduction; cobalt tetrasulfonate phthalocyanine; methanol-tolerant

直接甲醇燃料电池, 以其燃料来源丰富、价格低廉、储存运输方便等优点, 而成为近年来的研究热点^[1~4]. 但是, 在直接甲醇燃料电池实用化进程中, 仍然有一些问题限制了其发展. 其中一个问题就是甲醇易透过 Nafion 膜到达阴极, 而通常使用的 Pt/C 阴极催化剂具有较高的催化甲醇氧化的活性, 从而在阴极同时发生甲醇氧化和氧还原反应, 产生“混合电位”, 造成燃料电池

功率降低以及燃料甲醇的浪费.

为了解决阳极燃料甲醇在阴极发生氧化的问题, 常常采用非 Pt 催化剂作为氧阴极催化剂. 自 1964 年, Jasinski^[5] 首次发现金属酞菁可以在碱性溶液中催化氧还原反应以后, 许多人都开展了采用大环化合物作为氧阴极催化剂的研究^[6~8]. 其中, 最先考虑催化剂耐甲醇能力的是 Holze 等^[9]. 他们研究了有机物燃料(甲酸、甲

* E-mail: xingwei@ciac.jl.cn; Fax: 86-431-5685653.

Received February 1, 2005; revised March 1, 2005; accepted May 30, 2005.

国家科技部“863”(Nos. 2001AA323060, 2003AA517062)、国家科技部“973”(No. G2000026408)、国家自然科学基金(Nos. 20373068, 20433060)和吉林省自然科学基金(No. 200005100)资助项目.

醇)对 Pt/C 和过渡金属大环化合物催化氧还原性能的影响. 之后, Gupta^[10], Gojkovic^[11], Vielstich^[12]等分别研究了 FeTMPP, (FeTMPP)₂O, FeTMPPCl, FeOEPCl, FePP-(NO₂)₄ 作为 DMFC 阴极电催化剂的性能. Convert^[13]等对聚合 CoTAA 的耐甲醇性能进行了研究. 但是上述非 Pt 催化剂活性低, 稳定性也不好. 一些人通过发展新的具有耐甲醇性能的非 Pt 催化剂来提高氧还原反应的活性和稳定性, Anson 和 Collman 等^[14~16]合成了共面钴卟啉的二聚物, 并测试了该化合物对于氧还原反应的催化活性, 实验结果表明, 该化合物能够催化氧的四电子还原. 其它一些文献^[17~20]也报道了一些过渡金属大环化合物具有较高的催化氧还原的活性. 我们将具有催化氧还原活性的大环化合物四磺酸基酞菁钴^[21,22]添加到电解质溶液中, 意图在不降低光滑 Pt 电极催化氧还原活性的前提下, 提高 Pt 电极作为阴极时的耐甲醇性能.

1 实验部分

对于所有的电化学实验, 都采用常规的三电极电解池. Ag/AgCl 电极作为参比电极, 对电极采用大铂片, 工作电极采用直径为 4 mm 的光滑 Pt 电极. 文中电位都是相对于 Ag/AgCl 电极的电位. 应用 Princeton Applied Research Model 273A potentiostat/Galvanostat 进行电化学测试. 动态电化学实验采用 EG & G PRINCETON Applied Research Model 636 ASR 速度旋转控制系统控制电极的转速.

Pt 电极的预处理: 旋转圆盘 Pt 电极直径为 4 mm, 购买自 EG & G PRINCETON Applied Research, 将其在鹿皮上用 0.05 μm 的 Al₂O₃ 粉末抛光 2 min, 然后依次用无水乙醇, 三次水, 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄, 三次水各超声一次.

称量一定量的 CoTSPc(由东北师范大学杜锡光老师提供), 溶于一定体积的 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中, 分别配制 0.02, 0.05, 0.09, 0.15, 0.20 mmol·L⁻¹ CoTSPc 的硫酸溶液.

2 实验结果与讨论

图 1 是 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液通氧饱和 15 min 后, 在光滑 Pt 电极上的 RDE 测量结果. 从图中可以看到, 氧在光滑 Pt 电极上的还原电位起始于 0.6 V 左右, 在每一转速下, 随着还原过电位的增加, 氧还原电流是逐渐增加的, 直到达到一个极限还原电流, 且此极限还原电流随着转速的增加而增加.

为研究电解质溶液中加入大环化合物 CoTSPc 对光滑 Pt 电极催化氧还原的影响, 测试了光滑 Pt 电极在 0.02, 0.05, 0.09, 0.15, 0.20 mmol·L⁻¹ CoTSPc 的硫酸溶液中催

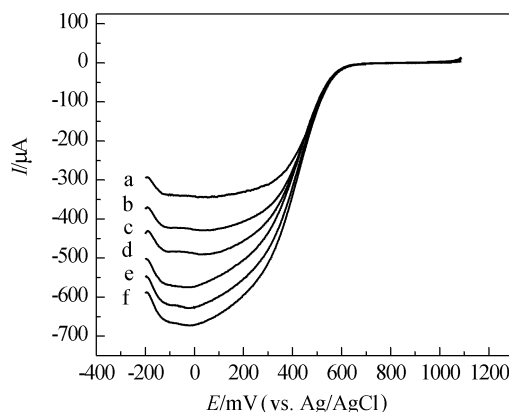


图 1 氧在光滑 Pt 电极上还原反应的 RDE 曲线

电解液为通氧饱和 15 min 的 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液, 扫速 10 mV/s

Figure 1 RDE curves of the oxygen reduction at the Pt electrode electrolyte solution was the oxygen saturated 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄, scan rate 10 mV/s. (a) 500 (b) 1000 (c) 1500 (d) 2000 (e) 2500 (f) 3000 r/min

化氧还原的 RDE 数据, 0.09 mmol·L⁻¹ 的测试结果见图 2, 其它浓度的测试结果具有相似的规律. 从图中可以看出, 溶液中加入 CoTSPc 后, 基本没有影响 Pt 催化氧还原的电位以及基本规律, 只是对氧还原电流大小产生了一定的影响. 为了比较不同浓度 CoTSPc 对于氧还原过程的影响, 将 2000 r/min 下电解质溶液中添加几种浓度 CoTSPc 和不添加 CoTSPc 的氧还原数据列于图 3 中.

从图 3 中可以看到, 当 CoTSPc 的浓度为 0.02, 0.05, 0.09 mmol·L⁻¹ 时, 加入 CoTSPc, 基本没有影响光滑 Pt 电极催化氧还原电流的大小, 但是当 CoTSPc 的浓度增加到 0.15 mmol·L⁻¹ 和 0.20 mmol·L⁻¹ 时, 加入该化合物, 会使氧还原电流下降. 上述图中的 RDE 数据可以用 K-L 方程来分析.

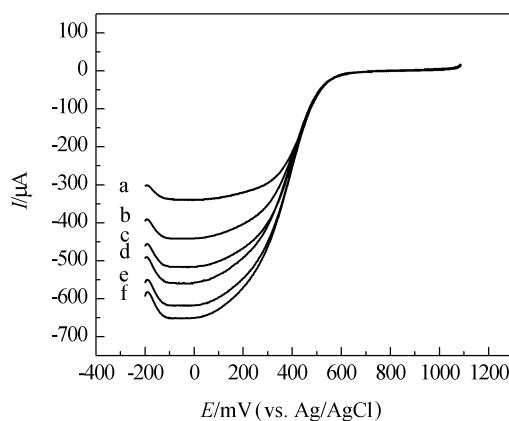


图 2 氧在光滑 Pt 电极上还原反应的 RDE 曲线

电解液为通氧饱和 15 min 的 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄/0.09 mmol·L⁻¹ CoTSPc 溶液, 扫速 10 mV/s

Figure 2 RDE curves of the oxygen reduction at the Pt electrode Electrolyte solution was the oxygen saturated 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄/0.09 mmol·L⁻¹ CoTSPc, scan rate was 10 mV/s. (a) 500 (b) 1000 (c) 1500 (d) 2000 (e) 2500 (f) 3000 r/min

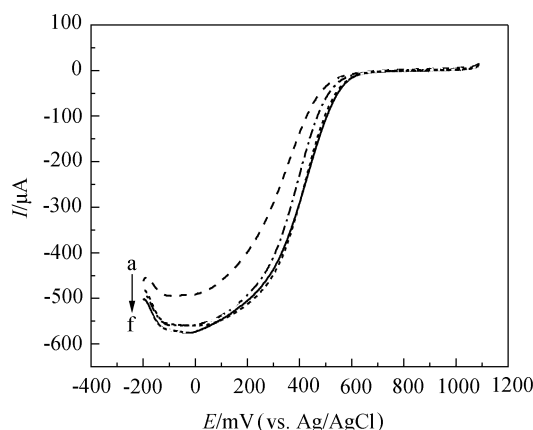


图3 氧在光滑 Pt 电极上还原反应的 RDE 曲线

电解液为通氧饱和 15 min 的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4/0 \sim 0.20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoTSPc}$ 溶液, 转速 2000 r/min, 扫速 10 mV/s

Figure 3 RDE curves of the oxygen reduction at the Pt electrode
Electrolyte solution was oxygen saturated $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4/0 \sim 0.20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoTSPc}$, rotation rate was 2000 r/min, scan rate was 10 mV/s. (a) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoTSPc}$; (b) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoTSPc}$; (c) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoTSPc}$; (d) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.09 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoTSPc}$; (e) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; f: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoTSPc}$

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (1)$$

$$B = c0.62nFAC_o^*D_o^{2/3}\nu^{-1/6} \quad (2)$$

I 是测得的氧还原电流(mA), I_k 是动力学电流(mA), n 是氧还原的电子转移数, F 是法拉第常数($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$), A 是盘电极面积(cm^2), D_o 是溶液中氧的扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ν 是溶液的动力学粘度($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C_o^* 是溶液中氧的浓度($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$), ω 是电极旋转的角速度($\omega = 2\pi N$, N 的单位为 r/s).

根据氧还原数据和 K-L 方程, 做出了如图 4 所示的 K-L 曲线。

从曲线的斜率可以得到反应中的电子转移数 n , 式中的各参数取值如下: $F = 96486.7 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_o^* = 1.22 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ [14], $D_o = 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [23], $\nu = 0.987 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [24], $A = 0.1256 \text{ cm}^2$. 计算得到的 n 值列于表 1 中。

从表 1 中可以看到 CoTSPc 的加入, 基本没有影响电子转移数 n 的值, 加入 CoTSPc 和不加入 CoTSPc 时相比, 氧在 Pt 电极上的还原基本都是四电子反应, 即反应产物为水。

图 5 为当电位为 50, 100, 150, 200 mV, CoTSPc 的浓度为 $0.09 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 氧在光滑 Pt 电极上还原反应的 K-L 曲线。从图中可以看到对于 $0.09 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoTSPc}$ 来说, 在四种电位下, 所得到的 K-L 曲线都是直线,

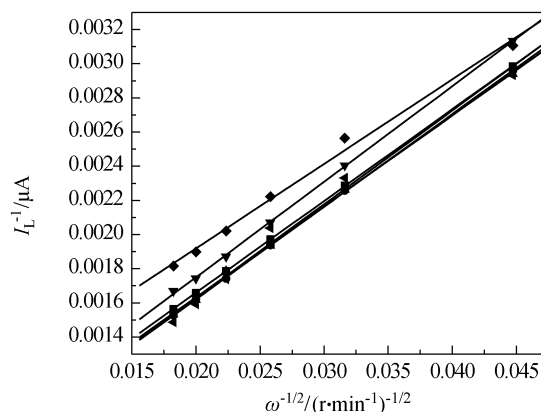


图4 氧在光滑 Pt 电极上还原反应的 K-L 曲线

电解液为通氧饱和 15 min 的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4/0 \sim 0.20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoTSPc}$ 溶液, 扫速 10 mV/s

Figure 4 K-L curves of the oxygen reduction at the Pt electrode
Electrolyte solution was oxygen saturated $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4/0 \sim 0.20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoTSPc}$, scan rate was 10 mV/s. ■ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoTSPc}$; ● $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoTSPc}$; ▲ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.09 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoTSPc}$; ▼ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoTSPc}$; ◆ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.020 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoTSPc}$; ◀ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

表1 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中添加 CoTSPc 和不添加 CoTSPc 氧在 Pt 电极上还原反应的电子转移数 n

Table 1 The n value for oxygen reduction at the Pt electrode in the solution of $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ with CoTSPc or without CoTSPc saturated with oxygen

Concentration of CoTSPc/(mmol·L ⁻¹)	Slope	n
0	0.05491	3.99
0.02	0.05376	4.08
0.05	0.05424	4.04
0.09	0.05322	4.12
0.15	0.05599	3.92
0.20	0.04956	4.43

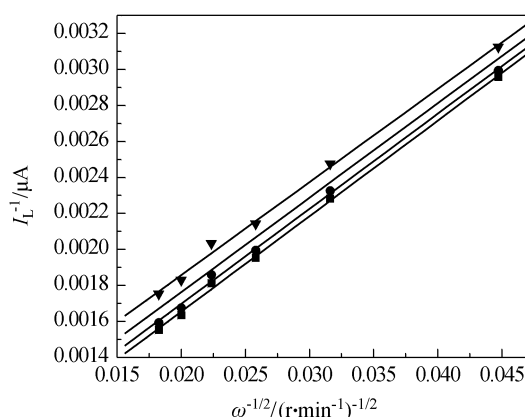


图5 氧在 Pt 电极上还原的 K-L 曲线

电解液为通氧饱和 15 min 的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4/0.09 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoTSPc}$ 溶液, 扫速 10 mV/s

Figure 5 K-L curves of oxygen reduction at the Pt electrode
Electrolyte solution was oxygen saturated $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4/0.09 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoTSPc}$, scan rate was 10 mV/s. ▼ 200 mV; ▲ 150 mV; ● 100 mV; ■ 50 mV

且基本平行,说明在所研究的电位范围内,氧在 Pt 电极上的还原机理相同. 其它浓度 CoTSPc 具有相似的结果,这里不一一进行列举.

直接甲醇燃料电池未实用化的一个主要原因就是燃料“甲醇透过”到阴极,在阴极氧化产生混合电位,降低电池的输出功率. 本文研究了具有催化氧还原功能的 CoTSPc 大环化合物加入到电解质溶液中后对于光滑 Pt 电极耐甲醇性能的影响. 试验结果见图 6——通氧饱和的 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中,加入 CoTSPc 和不加入 CoTSPc 在 Pt 电极上的循环伏安曲线. 从图 6 中可以看到,电解液中加入 CoTSPc,与未加入 CoTSPc 相比, Pt 电极上甲醇氧化的峰电流值明显降低了,即甲醇在 Pt 电极上的氧化受到明显抑制,且这种抑制作用与 CoTSPc 添加量相关,溶液中 CoTSPc 浓度越入 CoTSPc 和不加入 CoTSPc 时,甲醇在 Pt 电极上发生氧化的峰电流与峰电位值列于表 2 中.

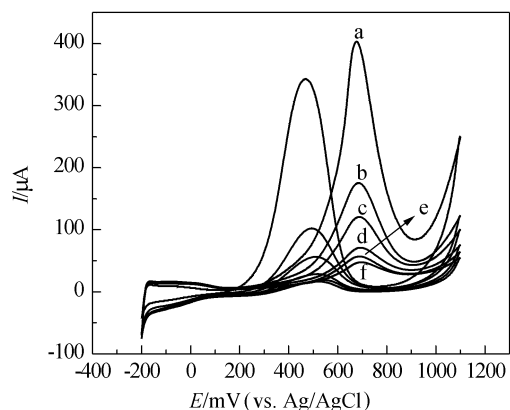


图 6 甲醇在 Pt 电极上的循环伏安曲线

电解液为通氧饱和 15 min 的 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4/0 \sim 0.20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CoTSPc}/1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液,扫速 100 mV/s

Figure 6 Cyclic voltammograms of methanol oxidation at the Pt electrode

Electrolyte solution was oxygen saturated $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4/0 \sim 0.20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CoTSPc}/1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$, scan rate 100 mV/s . (a) 0; (b) 0.02; (c) 0.05; (d) 0.09; (e) 0.15; (f) $0.20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CoTSPc}$

从表 2 中可以看到,加入 CoTSPc 后,甲醇在 Pt 电极上氧化的峰电流值明显降低,而且当 CoTSPc 的浓度为

$0.09, 0.15, 0.20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,甲醇氧化的峰电位明显正移,这意味着无论从动力学角度还是从热力学角度来看,CoTSPc 的加入都使甲醇在阴极的氧化变得困难,即显著提高 Pt 电极作为阴极时的耐甲醇性能. 从峰电流和峰电位还可以看出来,CoTSPc 加入量越多,耐甲醇性能越好. 但是,从前面的实验结果知道,CoTSPc 加入量太多,会影响到 Pt 电极催化氧还原的性能. 为了选择最佳 CoTSPc 浓度,将氧还原极限电流/甲醇氧化峰电流值作为衡量适宜 CoTSPc 浓度的标准,氧还原极限电流/甲醇氧化峰电流值 $I_L(\text{O}_2)/I_p(\text{CH}_3\text{OH})$ 与 CoTSPc 浓度的关系列于图 7 中.

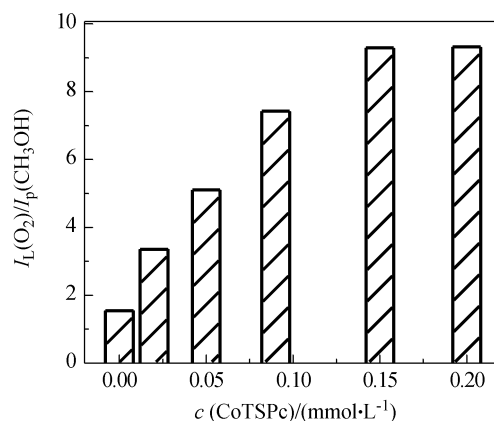


图 7 Pt 电极上氧还原峰电流/甲醇氧化峰电流值与 CoTSPc 浓度的关系图

Figure 7 Relationship of the value of (oxygen reduction current/peak current of methanol oxidation) and the concentration of CoTSPc

从图 7 中可以看到, $I_L(\text{O}_2)/I_p(\text{CH}_3\text{OH})$ 值随着 CoTSPc 浓度的增加而增加,最后,基本达到一个平台. 一般来说, $I_L(\text{O}_2)/I_p(\text{CH}_3\text{OH})$ 作为衡量一个催化剂性能的综合指标,在保证催化剂具有和 Pt 电极相近的催化氧还原活性的前提下,越大越好. 对比前文中的氧还原 RDE 数据(图 3),可以看到,当 CoTSPc 的浓度大于 $0.09 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,例如为 0.15 或 $0.20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,氧在光滑 Pt 电极上的还原电流已经明显低于电解液中未加 CoTSPc 时氧在光滑 Pt 电极上的还原电流了. 因此选择 CoTSPc 的浓度为 $0.09 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,这时的氧还原电流接近于电解液中

表 2 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4/1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中添加 CoTSPc 和不添加 CoTSPc 甲醇在 Pt 电极上发生氧化反应的峰电流和峰电位值

Table 2 The peak current and peak potential for the methanol oxidation in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4/1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ solution with CoTSPc or without CoTSPc

Concentration of CoTSPc / ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Peak current/ μA	Peak potential/mV	Download/%
0	372.1	723.0	—
0.02	167.0	688.0	55.1
0.05	112.7	693.0	69.7
0.09	75.40	1100.0	79.7
0.15	57.60	1100.0	84.5
0.20	53.10	1100.0	85.7

未加 CoTSPc 时氧在光滑 Pt 电极上的还原电流值, 而甲醇的氧化峰电流值与未加 CoTSPc 时相比, 下降 79.7%. CoTSPc 加入到电解液中, 抑制甲醇在作为阴极电极的光滑 Pt 电极上的氧化的机理还不是很清楚. Jiang 等^[14]认为热处理的金属卟啉与 Pt 黑电化学行为的差别可能是因为它们酸性溶液中催化氧还原和催化甲醇氧化的机理不同引起的. 分子氧可以与垂直于卟啉分子平面的轴配位键合而获得催化性, 而甲醇分子体积比较大并且对于催化中心具有弱的亲核性而不能与金属卟啉配位键合. 相反, 氧分子和甲醇分子都可以吸附到 Pt 原子上, 而在相同的催化表面同时获得催化活性. 本文中 CoTSPc 加入到电解液中可对甲醇在阴极的氧化产生抑制作用, 可能是因为, 这种大分子在电极表面产生了吸附, 吸附的 CoTSPc 分子与氧分子在垂直于卟啉分子平面的轴配位键合, 从而有利于氧分子的解离, 而不会对氧还原产生抑制作用, 而吸附的 CoTSPc 分子不能与甲醇分子发生配位键合, 从而阻碍了甲醇分子在电极表面的解离吸附, 抑制了以表面反应动力学为控制过程的甲醇氧化反应. 但是当溶液中 CoTSPc 的浓度过大, 比如 0.15 或 0.20 mmol·L⁻¹ 时, CoTSPc 分子在电极表面的吸附达到了饱和, 而溶液中较多 CoTSPc 分子的存在阻碍了氧分子到达电极表面, 降低了反应物分子的浓度, 从而使氧还原电流降低. 当然, 这只是一个推测, 机理解释还有待于进一步研究.

3 结论

本文将大环化合物 CoTSPc 加入到电解液中, 研究了其对 Pt 电极上的氧还原过程和 Pt 电极作为阴极电极时的耐甲醇性能的影响. 实验发现, 这种影响和溶液中 CoTSPc 分子的浓度相关, 当 CoTSPc 浓度为 0.09 mmol·L⁻¹ 时, 在氧还原电流基本保持不变的前提下, 甲醇氧化过程被明显抑制, 峰电流值与溶液中未加 CoTSPc 时相比, 下降 79.7%.

致谢 实验中的药品四磺酸基酞菁钴由东北师范大学杜锡光老师所提供, 在此致以深深的谢意.

References

- 1 Sun, G. Q.; Wang, J. T.; Savinell, R. F. *J. Appl. Electrochem.* **1998**, 28, 1087.
- 2 Ma, G.-L.; Jia, D.-X.; Chou, L.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2000**, 58, 1340 (in Chinese).

- (马桂林, 贾定先, 仇立于, 化学学报, **2000**, 58, 1340.)
- 3 Shen, B.-R.; Wang, W.-N.; Fan, K.-N.; Deng, J.-F. *Acta Chim. Sinica* **1997**, 55, 13 (in Chinese).
(沈百荣, 王文宁, 范康年, 邓景发, 化学学报, **1997**, 55, 13.)
 - 4 Chen, W.-X.; Lee, J.-Y.; Liu, Z.-L. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 42 (in Chinese).
(陈卫祥, Lee Jim-Yang, 刘昭林, 化学学报, **2004**, 62, 42.)
 - 5 Jasinski, R. *Nature* **1964**, 201, 1212.
 - 6 Li, X.-G.; Xing, W.; Lu, T.-H.; Li, H.-Y.; Shao, Y. *Chem. J. Chin. Univ.* **2003**, 24(7), 1246 (in Chinese).
(李旭光, 邢巍, 陆天虹, 高等学校化学学报, **2003**, 24(7), 1246.)
 - 7 Fu, Y.-Q.; Li, X.-F.; Sun, C.-Q. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, 23(11), 2055 (in Chinese).
(付亚琴, 李晓芳, 孙长青, 高等学校化学学报, **2002**, 23(11), 2055.)
 - 8 Bron, M.; Fiechter, S.; Hilgendorff, M.; Bogdanoff, P. *J. Appl. Electrochem.* **2002**, 32, 211.
 - 9 Holze, R.; Vogel, I.; Vielstich, W. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 210, 277.
 - 10 Gupta, S.; Tryk, D.; Zecevic, S. K.; Aldred, W.; Guo, D.; Savinell, R. F. *J. Appl. Electrochem.* **1998**, 28, 673.
 - 11 Gojkovic, S. L.; Gupta, S.; Savinell, R. F. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 462(1), 63.
 - 12 Bittins-Cattaneo, B.; Wasmus, S.; Lopez-Mishima, B.; Vielstich, W. *J. Appl. Electrochem.* **1993**, 23, 625.
 - 13 Convert, P.; Coutanceau, C.; Crouigneau, P.; Gloaguen, F.; Lamy, C. *J. Appl. Electrochem.* **2001**, 31, 945.
 - 14 Jiang, R.-Z.; Chu, D. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147(12), 4605.
 - 15 Collman, J. P.; Marrocco, M.; Denisevich, P.; Koval, C.; Anson, F. C. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, 101, 117.
 - 16 Collman, J. P.; Denisevich, P.; Konai, Y.; Marrocco, M.; Koval, C.; Anson, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102(19), 6027.
 - 17 Fierro, C.; Scherson, D. A.; Yeager, E. B. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, C112.
 - 18 Chang, C. K.; Liu, H. Y.; Abdalmuhdi, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2725.
 - 19 Jiang, R.; Dong, S. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 7471.
 - 20 Jiang, R.; Dong, S. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 246, 101.
 - 21 Wagnerova, D. M.; Schwertnerova, E.; Veprek-Siska, J.; Collection, C. *Chem. Commun.* **1974**, 39, 1980.
 - 22 Jose, Z.; Rajatk, S.; Ernest, Y. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 83, 207.
 - 23 Zecevic, S. K.; Wainright, J. S.; Litt, M. H.; Gojkovic, S. L.; Savinell, R. F. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 2973.
 - 24 Mello, R. M. Q.; Ticianelli, E. A. *Electrochim. Acta* **1997**, 42, 1031.