• 研究论文 •

CuCl₂ 硅溶胶和水溶液中铜的电化学行为研究

冯砚艳 辜敏* 杜云贵*

(重庆大学复杂煤层瓦斯抽采国家地方联合工程实验室 重庆大学煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室 重庆 400044)

摘要 采用循环伏安法和计时安培法研究了 CuCl₂ 硅溶胶和水溶液中铜在玻碳电极上的电沉积和电结晶行为。结果表明在两种 CuCl₂ 电解质中, 铜的电沉积分两个步骤完成, Cu²⁺ 还原为 Cu⁺ 在硅溶胶中较水溶液中容易; 采用吸附-成核模型解析电流-时间暂态曲线, 并确定铜的电结晶机理为扩散控制下的连续成核三维生长(3DP), Cu²⁺ 在水溶液中的扩散系数较硅溶胶中的大, 但相同电位下在硅溶胶中的饱和成核数密度高于水溶液中。

关键词 电结晶; 电流-时间暂态曲线(CTTs); 硅溶胶; 水溶液; CuCl₂; 铜

Electrochemical Behavior of Copper in CuCl₂ Silica Sol and Aqueous Solutions

Feng, Yanyan Gu, Min* Du, Yungui*

(State and Local Joint Engineering Laboratory of Methane Drainage in Complex Coal Gas Seam, State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract Electrodeposition and electrocrystallization of copper on glass carbon electrode from both CuCl₂ silica sols and aqueous solutions were investigated by utilizing cyclic voltammetry and chronoamperometry, respectively. The experiment results indicated that copper electrodeposition involved the two-step reaction in both electrolytes, and the deposition rate determining step (Cu²⁺ reduced to Cu⁺) in silica sol was easier than that in aqueous solution. An adsorption-nucleation model was proposed to analyze quantitatively the current-time transients (CTTs), which could separate the i_{DL} and $i_{nucleation}$ perfectly. By the proposed model, copper electrocrystallization mechanism was characterized as progressive nucleation with 3D growth (3DP) under diffusion control. The diffusion coefficient of copper ions in silica sol was smaller than that in aqueous solution. However, the saturated nuclear number density in sol was larger than that in the aqueous solution at the same potential.

Keywords electrocrystallization; current-time transients (CTTs); silica sol; aqueous; CuCl₂; copper

电化学-溶胶凝胶法是 1999 年 Avnir 研究小组^[1]研发的制备凝胶薄膜的一种新方法, 至今一直受到国内外学者关注^[2~7]。电化学-溶胶凝胶法主要通过电化学诱导法制备多孔薄膜^[8,9], 或是溶胶-凝胶/金属共沉积方法制备凝胶/金属复合薄膜^[10,11]。最近 Avnir 研究组^[10]在

CuCl₂ 溶胶镀液中, 采用电化学共沉积制备了 Cu/TMOS(正硅酸甲酯)纳米复合薄膜, 即将金属 Cu 沉积于 TMOS 薄膜中。他们研究发现金属颗粒的形貌、数量等微小变化都强烈影响着凝胶/金属复合物质的物理化学性质。而电沉积的初始阶段——电结晶过程(包括

* E-mail: gumin66@yahoo.com.cn

Received November 15, 2011; revised February 12, 2012; accepted February 21, 2012.

Project was supported by the Chongqing Science and Technology Commission of Science and Technology Project of Academician Special (No. 2008BC4003) and the Foundation of State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces of Xiamen University (No. 200703).

重庆市科委科技计划项目院士专项(No. 2008BC4003)和厦门大学表面物理化学国家重点实验室 2007 年度开放课题(No. 200703)资助项目。

成核及其生长过程)很大程度上决定着沉积的金属的性质,因此,研究金属与溶胶凝胶共沉积的电结晶过程具有重要意义.

虽然硫酸盐水溶液体系中铜的电结晶过程已有很多研究^[12-17],但是 CuCl_2 水溶液,特别是溶胶中铜的成核几乎没有被关注. Crousier 等^[18]研究了在含 Cl^- 的溶液中铜的循环伏安行为,并研究了在 CuCl-HCl 体系中铜在玻碳电极上的电沉积^[19]; Kekesi 和 Isshiki^[20]研究了从 $\text{CuCl}_2\text{-HCl}$ 介质中电沉积铜; Scendo 和 Malyszko^[21]研究了苯并三唑、甲苯并三唑在酸性 Cl^- 溶液中对铜在多晶铂电极上电沉积的影响; Abbott 等^[22]研究了在 CuCl_2 与氯化胆碱等形成的低共熔物中电沉积铜和铜的复合物. 这些研究都没有涉及到 CuCl_2 硅溶胶中的电化学行为.

本工作采用循环伏安法和计时安培法研究 CuCl_2 在 SiO_2 溶胶和水溶液中铜的电化学行为. 就我们掌握的资料,还没有相关研究的报道.

1 实验部分

1.1 实验试剂

正硅酸乙酯(TEOS), 邻苯二甲酸氢钾(KHP), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HCl , KNO_3 均为分析纯.

1.2 电解液

分别配制 5, 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuCl_2 硅溶胶和水溶液,其组成见表 1. 硅溶胶的配制是将一定量的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于缓冲溶液中,然后加入 TEOS 并在室温下搅拌 7 h.

表 1 电解液的组成

Table 1 The composition of electrolytes

电解液	缓冲溶液 ^a /mL	TEOS/mL	三次水/mL	$\text{CuCl}_2/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
sol1	16	4		5
aq1	16		4	5
sol2	16	4		10
aq2	16		4	10

^a 1 mmol/L 含 0.2 mol/L KNO_3 的 KHP-HCl (pH=3.5) 缓冲溶液.

1.3 电化学实验

循环伏安(CV)和计时安培(CA)实验在 CHI660 电化学工作站(上海辰华仪器公司)上进行. 采用三电极体系,以玻碳电极(GCE, 聚四氟乙烯包覆)作研究电极,每次实验前玻碳电极都依次在分别撒有粒径为 1, 0.3 和 0.05 μm $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉的润湿细织物上抛光至镜面,然后进行超声清洗,辅助电极为大面积的铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),文中提到的电极电位都是指相对于 SCE 的电位.

进行循环伏安(CV)实验时,电位从开路电位向负电位方向扫描,然后向正电位方向扫描,完成循环. 进行

计时安培(CA)测定时,起始电位设定为开路电位,将电极脉冲到某个研究电位,记录电流-时间的变化曲线. 实验在室温下进行,实验时溶液处于静止状态.

2 结果和讨论

2.1 硅溶胶和水溶液中 Cu 在玻碳电极上的循环伏安行为

图 1a 为玻碳电极在 5 mmol/L CuCl_2 硅溶胶和水溶液中的循环伏安曲线,图 1b 是 10 mmol/L CuCl_2 两种溶液中的循环伏安曲线. 在不同浓度的两种电解质中,都有两个明显的铜还原峰(C1 和 C2)及其对应两个氧化峰(O1, O2). 这表明在水和硅溶胶 CuCl_2 电解液中, Cu^{2+} 的还原明显分为两步,而在硫酸盐体系中,还原峰一般只有一个. 这是因为在含 Cl^- 溶液中,由 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ , Cu^+ 与 Cl^- 形成了稳定的中间还原产物 CuCl_2 ^[23].

图 1 在 5 (a) 和 10 mmol/L (b) CuCl_2 硅溶胶和水溶液中铜在玻碳电极上电沉积的循环伏安曲线(扫描速率 10 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Figure 1 Cycle voltammograms for the electrodeposition of copper on a glass carbon electrode in 5 (a) and 10 (b) mmol/L CuCl_2 silica sol and aqueous solutions, respectively (scan rate was 10 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

不同浓度的 CuCl_2 硅溶胶和水溶液中的两个还原峰相对于 SCE 的电位列于表 2。由表 2 可知, 不同浓度的 CuCl_2 硅溶胶中 C1-sol 峰电位较水溶液中的 C1-aq 正, 表明反应 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ 这一步, 在硅溶胶中更容易进行; 相反, C2-sol 峰电位却负于 C2-aq, 表明 Cu^+ 还原为 Cu 在硅溶胶中较水溶液中难。这主要是硅溶胶中大量的 Cl^- 和溶胶粒子协同作用的结果。溶胶配制时水的加入量较多, 经过水解、缩合形成了具有粒状结构的硅溶胶^[24,25], 即硅溶胶在酸性镀液中以表面带正电荷的 SiO_2 溶胶粒子存在^[26], 并且表面吸附 Cu^{2+} , Cl^- 等离子的溶胶粒子弱吸附于电极表面上。 Cl^- 在玻碳电极上有特性吸附^[27], 且在溶液中存在“氯桥”作用^[28,29], 因此在铜的电沉积中一般起到促进作用。在硅溶胶中 Cl^- 和溶胶粒子与 Cu^{2+} 形成可以吸附在电极上的电活性物质。电活性物质在电极表面的吸附能够抑制电极反应(如形成阻挡层屏蔽部分电极表面)或加速电极反应(双电层效应或阴离子诱导的金属离子吸附)^[30], 即在硅溶胶中, Cl^- 的促进作用在铜还原的第一步中被加强了。相反, 由于铜的第一步还原作用, 使得铜离子所吸附在的溶胶粒子与阴极发生强吸附, 阻碍铜的进一步还原。由于还原的第一步, 即 Cu^+ 生成这一步是速度决定步骤, 因此, 总

的来看, SiO_2 促进了 Cu^{2+} 的还原。

表 2 5 和 10 mmol/L CuCl_2 硅溶胶和水溶液循环伏安曲线中的还原峰峰电位

Table 2 Potentials of reduction peak in cycle voltammograms of 5, 10 mmol/L CuCl_2 silica sol and aqueous solutions

电解液	C1/V	C2/V
sol1	-0.013	-0.269
aq1	-0.062	-0.248
sol2	0	-0.280
aq2	-0.055	-0.245

图 1 表明硅溶胶中的还原峰电流密度比在水溶液中小, 其原因主要是: 没有吸附在阴极表面的溶胶粒子会随着电场方向发生迁移, 由于溶胶粒子的质量远大于铜离子, 则迁移速度远小于铜离子, 因此硅溶胶中的铜离子与溶胶粒子相互碰撞而降低了铜离子迁移到电极表面的几率。

2.2 硅溶胶和水溶液中 Cu 在玻碳电极上的电位阶跃行为

图 2a, 2b 和图 2c, 2d 是铜分别在 5 和 10 mmol/L CuCl_2 硅溶胶和水溶液中不同电位下的电流-时间暂态

图 2 在 5 mmol/L CuCl_2 硅溶胶(a)和水溶液(b)、10 mmol/L CuCl_2 硅溶胶(c)和水溶液(d)中铜在玻碳电极上电沉积的 CTTs 曲线
Figure 2 Families of CTTs for copper electrodeposition on a glass carbon electrode from 5 mmol/L CuCl_2 silica sol (a) and aqueous solutions (b), 10 mmol/L CuCl_2 silica sol (c) and aqueous solutions (d)

(1) -0.50 V, (2) -0.45 V, (3) -0.40 V, (4) -0.35 V, (5) -0.30 V

曲线(CTTs). 如图 2 所示, 在初始阶段有快速下降的电流密度, 这部分电流密度是电位脉冲时在电极和溶液界面上所产生的双电层充电电流密度^[31,32]. 然后 CTTs 有一个略上升的趋势, 出现电流密度的峰值 [peak($t_{\max}, i_{\max}$)], 这部分电流密度与铜的成核有关. 分别对比图 2a 和 2b, 图 2c 和 2d 在相同电位下的电流密度可知, 硅溶胶中铜电结晶的电流密度明显低于水溶液中, 这表明 Cu 的电结晶速度在硅溶胶中较水溶液中低. 另外, 由图 2 可明显看出, CuCl_2 体系充电电流密度较大, 这可能是由于 Cl^- 有较强烈的特性吸附作用而吸附在电极上, 大量 Cl^- 吸附在电极上, 导致了电极表面对铜离子或者表面带有铜离子的溶胶粒子等电活性物质的吸附, 两者形成的双电层产生了较大的双电层充电电流密度.

成核机理通常是通过各种理论模型解析成核电流密度而确定的. 铜电结晶研究较多的是硫酸铜体系, 在这个体系得到的 CTTs 中的充电电流密度一般较小, 而且和成核电流密度几乎是分开的^[13~15], 即其充电电流密度对成核电流密度的影响可以忽略, 直接利用成核电流密度就可以确定成核机理. 而图 2 所示的 CuCl_2 体系所得到的 CTTs 中, 充电电流密度不仅大而且和成核电流密度相互重叠, 即充电电流密度严重影响了铜电结晶机理的表征. 因此, 要确定铜的成核机理, 首先是要将充电电流密度与成核电流密度进行分离.

将 CTTs 的电流密度(i)分为两部分, 即充电电流密度(i_{DL})和成核电流密度($i_{\text{nucleation}}$):

$$i = i_{\text{DL}} + i_{\text{nucleation}} \quad (3)$$

吸附-成核模型是电极上新相形成的主要模型之一^[33], 充电电流密度(i_{DL})与吸附关联, 常采用 Eq. 4^[31,34,35]进行表示:

$$i_{\text{DL}} = k_1 \exp(-k_2 t) \quad (4)$$

其中 $k_1 = k_2 Q_{\text{ads}}$, k_1 与吸附过程的总电量 Q_{ads} 有关^[31].

成核电流密度尝试不同的成核模型, 结果表明 Eq. 5 描述的吸附(充电)-成核模型可以很好地描述实验数据:

$$i = k_1 \exp(-k_2 t) + p_1 t^{-1/2} [1 - \exp(-p_2 t^2)] \quad (5)$$

图 3 就是使用 Eq. 5 对 10 mmol/L CuCl_2 硅溶胶在 $E = -0.30$ V 时得到的 CTTs 实验数据进行非线性拟合的结果, 图中拟合曲线和实验数据有非常好的重合性. 其他溶液中的 CTTs 曲线通过该方程可以得到同样的拟合效果.

图 3 在 10 mmol/L CuCl_2 硅溶胶中铜在玻碳电极上于电位 $E = -0.30$ V 电沉积的电流暂态实验曲线和拟合曲线的对比

Figure 3 Comparison of the experimental current transient curve of copper electrodeposition onto GCE recorded at -0.30 V from 10 mmol/L CuCl_2 silica sol with the corresponding simulated curve

由 Eq. 5 的第 1 项和第 2 项分别得到充电电流密度和成核电流密度, 其中 Eq. 5 的第 2 项可以表达为 Scharifker-Hill^[32]理论模型中扩散控制下三维连续成核电流密度(见 Eq. 6), 这表明铜的成核机理为三维连续成核.

$$i_{\text{nucleation}} = i_{3\text{DP}} = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-AN_{\infty}\pi k'Dt^2/2)] \quad (6)$$

$$k' = \frac{4}{3} (8c\pi M/\rho)^{1/2} \quad (7)$$

其中, zF 是沉积金属离子的摩尔电荷, D 和 c 分别是该离子的扩散系数和浓度, t 是采集电流时对应的时间, A 为成核速度, N_{∞} 是电极上的最大成核数密度, M 和 ρ 是金属沉积相的摩尔质量和密度, k' 为由实验体系决定的常数.

通过 Eq. 5 对实验数据进行非线性拟合可以直接得到与双电层有关的吸附参数 k_1 , k_2 和与电结晶有关的成核参数 p_1 , p_2 . p_1 , p_2 可与 Eq. 6 的参数关联为:

$$p_1 = (zFD^{1/2}c)/\pi^{1/2} \quad (8)$$

$$p_2 = AN_{\infty}\pi k'D/2 \quad (9)$$

$$N_s = (AN_{\infty}/2k'D)^{1/2} \quad (10)$$

由 Eqs. 8~10 可得到 Cu^{2+} 的扩散系数(D)、 AN_{∞} 值、

饱和成核数密度(N_s). 过电位较高, CTTs 的峰值电流表观上已经接近于平板电极的极限电流, 抵达电极表面的 Cu^{2+} 立即被消耗掉, 即电极表面的 Cu^{2+} 浓度趋于零, 由此时的峰值电流和时间值关联的 Eq. 8 可以求得 Cu^{2+} 在电解液中的扩散系数 D . 用 -0.50 V 下的 CTTs 计算得到 Cu^{2+} 在硅溶胶和水溶液中的 D 分别为 $D(\text{sol1})=4.01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D(\text{aq1})=8.00 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D(\text{sol2})=3.90 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D(\text{aq2})=7.04 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 该结果表明, 相同 CuCl_2 浓度下, 硅溶胶中 Cu^{2+} 的 D 远小于在水溶液的, 这表明 Cu^{2+} 在硅溶胶中的扩散速度较水溶液中的低. 相同介质下, 低浓度的 $D(\text{sol1})$, $D(\text{aq1})$ 分别略大于高浓度的 $D(\text{sol2})$, $D(\text{aq2})$, 即低浓度的 Cu^{2+} 的扩散运动比在高浓度中容易.

表 3~6 是不同浓度的 CuCl_2 硅溶胶和水溶液在不同电位下的各参数值. 由表中可看到, 各体系中, 其 k_1 , k_2 , AN_∞ 和 N_s 都随电位的增大而增大; 吸附电量 Q_{ads} 在低浓度体系(5 mmol/L)中几乎为一个常数, 在高浓度体系

(10 mmol/L)中随电位的增大而减小; 且在相同 CuCl_2 浓度下, 相同电位的 Q_{ads} 在硅溶胶中的值均小于在水溶液中的值. Q_{ads} 反映了反应物在电极表面的吸附量及吸附力, 由此可知, Cu^{2+} 在硅溶胶中扩散慢, 在电极表面的吸附量也较水溶液中的低. 不过, CuCl_2 硅溶胶饱和成核数密度(N_s)在各个电位下均大于相同浓度下水溶液中的值, 由此可知, 在硅溶胶中有利于 Cu^{2+} 的成核. 成核数越大, 对制备 Cu /聚合物薄膜是有利的.

3 结论

(1)循环伏安实验结果表明, 铜在不同浓度的 CuCl_2 硅溶胶和水溶液中的电沉积都是分两个步骤完成. 在 Cl^- 和溶胶粒子的协同作用下, Cu^{2+} 还原为 Cu^+ 这一沉积速度决定步骤在硅溶胶中较水溶液中容易, 而 Cu^+ 进一步还原为 Cu 的情况则相反.

表 3 5 mmol/L CuCl_2 硅溶胶中双电层充电和电结晶的相关参数

Table 3 The parameters related to double-layer charging and nucleation for copper electrocrystallizations in 5 mmol/L CuCl_2 silica sol

E/V (vs. SCE)	Double-layer charging			3DP nucleation	
	$k_1/(10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$k_2/10^2 \text{ s}^{-1}$	$Q_{\text{ads}}/(10^{-4} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2})$	$AN_\infty/(10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	$N_s/10^8 \text{ cm}^{-2}$
-0.35	2.01	1.97	1.02	1.73	2.32
-0.40	2.48	2.59	0.96	3.44	3.28
-0.45	3.22	3.26	0.99	5.83	4.27
-0.50	3.60	3.59	1.00	6.29	4.43

表 4 5 mmol/L CuCl_2 水溶液中双电层充电和电结晶的相关参数

Table 4 The parameters related to double-layer charging and nucleation for copper electrocrystallizations in 5 mmol/L CuCl_2 aqueous solution

E/V (vs. SCE)	Double-layer charging			3DP nucleation	
	$k_1/(10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$k_2/10^2 \text{ s}^{-1}$	$Q_{\text{ads}}/(10^{-4} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2})$	$AN_\infty/(10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	$N_s/10^8 \text{ cm}^{-2}$
-0.35	2.85	2.44	1.17	3.02	2.17
-0.40	4.23	3.51	1.21	4.65	2.70
-0.45	4.68	4.50	1.04	7.64	3.46
-0.50	5.64	4.67	1.21	8.61	3.67

表 5 10 mmol/L CuCl_2 硅溶胶中双电层充电和电结晶的相关参数

Table 5 The parameters related to double-layer charging and nucleation for copper electrocrystallizations in 10 mmol/L CuCl_2 silica sol

E/V (vs. SCE)	Double-layer charging			3DP nucleation	
	$k_1/(10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$k_2/10^2 \text{ s}^{-1}$	$Q_{\text{ads}}/(10^{-4} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2})$	$AN_\infty/(10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	$N_s/10^8 \text{ cm}^{-2}$
-0.30	1.75	0.67	2.62	0.19	0.66
-0.35	2.29	1.05	2.18	0.67	1.24
-0.40	2.45	1.18	2.08	1.15	1.61
-0.45	3.02	1.53	1.97	1.62	1.92
-0.50	3.65	1.95	1.87	2.62	2.44

表6 10 mmol/L CuCl₂ 水溶液中双电层充电和电结晶的相关参数Table 6 The parameters related to double-layer charging and nucleation for copper electrocrystallizations in 10 mmol/L CuCl₂ aqueous solution

<i>E/V</i> (vs. SCE)	Double-layer charging			3DP nucleation	
	$k_1/(10^{-2} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$k_2/10^2 \text{ s}^{-1}$	$Q_{\text{ads}}/(10^{-4} \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2})$	$AN_{\infty}/(10^{10} \text{ s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2})$	$N_s/10^8 \text{ cm}^{-2}$
−0.30	3.73	1.04	3.59	0.15	0.44
−0.35	4.88	1.69	2.89	0.42	0.73
−0.40	5.61	2.24	2.50	1.07	1.16
−0.45	6.85	2.96	2.31	1.99	1.58
−0.50	7.04	3.07	2.29	2.76	1.86

(2)计时安培实验结果表明,不同浓度 CuCl₂ 硅溶胶和水溶液中得到的 CTTs 曲线中充电电流密度较大而且和成核电流密度重叠. 提出的吸附-成核模型可以很好地分离充电电流密度和成核电流密度, 由该模型确定铜在 CuCl₂ 硅溶胶和水溶液中的电结晶机理为扩散控制下的三维生长连续成核(3DP).

(3)在硅溶胶中 Cu²⁺的扩散系数小于在水溶液中, 这导致水溶液中吸附于电极表面上的 Cu²⁺较多, 但由于 Cu²⁺还原为 Cu⁺在硅溶胶中较水溶液中容易, 在相同电位下硅溶胶中 Cu 的饱和成核数密度较水溶液中大, 这表明在硅溶胶中有利于 Cu 的成核, 即有利于制备 Cu/SiO₂ 复合物.

References

- Shacham, R.; Avnir, D.; Mandler, D. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 384.
- Sheffer, M.; Groysman, A.; Mandler, D. *Corros. Sci.* **2003**, *45*, 2893.
- Shacham, R.; Mandler, D.; Avnir, D. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1936.
- Walcarius, A.; Sibottier, E. *Electroanalysis* **2005**, *17*, 1716.
- Jia, W.-Z.; Wang, K.; Zhu, Z.-J.; Song, H.-T.; Xia, X.-H. *Langmuir* **2007**, *23*, 11896.
- Yang, S.; Jia, W.-Z.; Qian, Q.-Y.; Zhou, Y.-G.; Xia, X.-H. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 3478.
- Okner, R.; Domb, A. J.; Mandler, D. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1596.
- Li, Y.; Jia, W.-Z.; Song, Y.-Y.; Xia, X.-H. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5758.
- Li, Y.; Song, Y.-Y.; Yang, C.; Xia, X.-H. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 981.
- Toledano, R.; Shacham, R.; Avnir, D.; Mandler, D. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4276.
- Toledano, R.; Mandler, D. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3943.
- Grujicic, D.; Pesic, B. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2901.
- Gu, M.; Li, Q.; Xian, X.-H.; Qing, S.-L.; Liu, K.-W. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 881 (in Chinese).
- (辜敏, 李强, 鲜晓红, 卿胜兰, 刘克万, 化学学报, **2007**, 65, 881.)
- Gu, M.; Li, Q.; Fu, B.-H.; Xian, X.-H. *Trans. Inst. Met. Finish.* **2010**, *88*, 144.
- Zhong, Q. *M.S. Thesis*, Chongqing University, Chongqing, **2010** (in Chinese).
- (钟琴, 硕士论文, 重庆大学, 重庆, **2010**.)
- Tan, M.; Guymon, C.; Wheeler, D. R.; Harb, J. N. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, D78.
- Majidi, M. R.; Asadpour-Zeynali, K.; Hafezi, B. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1119.
- Crousier, J.; Pardessus, L.; Crousier, J. P. *Electrochim. Acta* **1988**, *33*, 1039.
- Crousier, J.; Bimaghra, I. *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 1205.
- Kekesi, T.; Isshiki, M. *J. Appl. Electrochem.* **1997**, *27*, 982.
- Scendo, M.; Malyszko, J. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1758.
- Abbott, A. P.; Ttaib, K. E.; Frisch, G.; McKenzie, K. J.; Ryder, K. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4269.
- Pasquale, M. A.; Gassa, L. M.; Arvia, A. J. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5891.
- Yin, M.-Z.; Yao, X.; Li, Z.-R.; Zhang, L.-Y. *J. Xi'an Jiaotong Univ.* **2002**, *36*, 847 (in Chinese).
- (殷明志, 姚熹, 李振荣, 张良莹, 西安交通大学学报, **2002**, *36*, 847.)
- Yang, J.; Chen, J.-R.; Zhang, J.-M.; Liu, Y. *J. Xi'an Univ. Eng. Sci. Technol.* **2007**, *21*, 126 (in Chinese).
- (杨靖, 陈杰蓉, 张建民, 刘羽, 西安工程科技学院学报, **2007**, *21*, 126.)
- Zhu, L.-Q.; Chen, H.-N.; Li, W.-P. *Acta Aeronaut. Astronaut. Sin.* **2009**, *30*, 2229 (in Chinese).
- (朱立群, 陈海宁, 李卫平, 航空学报, **2009**, *30*, 2229.)
- Deng, W.; Liu, Z.-L.; Xiang, M.; Guo, H.-T. *Electrochemistry* **1998**, *4*, 152 (in Chinese).
- (邓文, 刘昭林, 项民, 郭鹤桐, 电化学, **1998**, *4*, 152.)
- Xu, J.-Y.; Yang, F.-Z.; Xie, Z.-X.; Zhou, S.-M. *J. Xiamen Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **1994**, *33*, 647 (in Chinese).
- (许家园, 杨防祖, 谢兆雄, 周绍民, 厦门大学学报(自然科学版), **1994**, *33*, 647.)
- Zhang, Y.-Z.; Fang, J.-F.; Zhou, S.-M. *J. Xiamen Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **1980**, *19*, 63 (in Chinese).
- (张瀛洲, 方加福, 周绍民, 厦门大学学报(自然科学版), **1980**, *19*, 63.)

- 30 Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Translated by Shao, Y.-H.; Zhu, G.-Y.; Dong, X.-D.; Zhang, B.-L., Chemical Industry Press, Beijing, **2005**, pp. 373~436 (in Chinese).
(阿伦. J. 巴德, 拉里. R. 福克纳著, 电化学方法原理和应用, 邵元华, 朱果逸, 董献堆, 张柏林译, 化学工业出版社, 北京, **2005**, pp. 373~436.)
- 31 Hölzle, M. H.; Retter, U.; Kolb, D. M. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 371, 101.
- 32 Scharifker, B.; Hills, G. *Electrochim. Acta* **1983**, 28, 879.
- 33 Bosco, E.; Rangarajan, S. K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1981**, 77, 1673.
- 34 Varela, F. E.; Gassa, L. M.; Vilche, J. R. *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 1119.
- 35 Palomar-Pardavé, M.; Miranda-Hernández, M.; González, I.; Batina, N. *Surf. Sci.* **1998**, 399, 80.

(A1111151 Zhao, C.)