

大孔 SiO₂/ATO 电极的制备及其电化学性能研究

李文丽 张瑞丰* 王文钦 叶 剑

(宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315211)

摘要: 以大孔 SiO₂ 为载体, 通过 SnCl₂/SbCl₃ 的乙二醇溶液的浸渍, 孔道内两步水解和高温煅烧等处理, 制备出大尺寸大孔径的 ATO/SiO₂ 导电材料, 用 SEM、FTIR、XRD、XPS 对其进行结构表征, 用稳态极化和苯胺电化学聚合研究其电化学特性。结果表明, ATO 以 10 nm 尺寸的微粒形式均匀致密的负载在 SiO₂ 薄层上, 电导率随 ATO 含量的增加而提高, 负载三次后的体积电阻是 18 Ω·cm, 比表面积达到 77 m²·g⁻¹。ATO/SiO₂ 大孔电极在酸性和中性条件下分别具有 2.5 和 2.2 V 的析氧电位。SiO₂/ATO 电极在恒电流下可以使苯胺发生电氧化聚合, 并在 ATO 表面覆盖上聚苯胺导电膜, 循环伏安实验表明聚苯胺具有电活性, 并且电信号随着电极润湿程度的增加而增加, 表明大孔电极的高比表面积对电化学反应有促进作用。

关键词: 二氧化硅载体; 导电氧化物; 大孔电极; 电化学性质

中图分类号: O613.72; O611.2; O646.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)08-1382-07

Preparation and Electrochemical Properties of Macroporous ATO/SiO₂ Electrode

LI Wen-Li ZHANG Rui-Feng* WANG Wen-Qin YE Jian

(Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211)

Abstract: Macroporous ATO/SiO₂ conductive materials were prepared in large size by immersing macroporous SiO₂ supports into a mixed solution of SnCl₂/SbCl₃ in ethylene glycol, a subsequent two-step in-situ hydrolysis and the final calcination at high temperature. The structure of the obtained material was characterized by means of SEM, FTIR, XRD and XPS. The electrochemical behavior was investigated by the steady polarization and electrochemical polymerization of aniline. The results showed that ATO formed nano-particles in an even size of 10 nm and packed closely on the SiO₂ thin layer. The conductivity increased with the content of ATO in the composite material, after three times of loading the volume resistance was measured to be 18 Ω·cm and the specific surface area was 77 m²·g⁻¹. The macroporous ATO/SiO₂ anode showed an oxygen evolution potential in acidic and neutral conditions of 2.5 V and 2.2 V respectively. Aniline could be polymerized by the galvanostatic electropolymerization method and deposited on the ATO/SiO₂ electrode. Cyclic voltammetry experiments showed electrical activity of the deposited polyaniline, the electrical signal increased as the electrode was immersed in H₂SO₄ for longer time, which indicated that a larger surface area provided a higher rate of electrochemical reaction on the macroporous electrode.

Key words: SiO₂ support; conductive oxide; macroporous electrode; electrochemical properties

收稿日期: 2010-03-01。收修改稿日期: 2010-04-20。

国家自然科学基金(No.20674041), 973 前期专项(No.2010CB635116)及宁波大学王宽诚基金项目资助。

*通讯联系人。E-mail: zhangruifeng@nbu.edu.cn

第一作者: 李文丽, 女, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能材料。

0 引 言

在现代电催化研究中,导电金属氧化物电极具有特殊的地位^[1],被称为形稳阳极 DSA(dimensionally stable anode)^[2-4]。DSA 电极不仅克服了铂电极费用高,石墨和铅基合金电极耐蚀性差、电催化性能低、电力消耗大等的缺点^[5],而且还为电催化电极的制备提供了新思路。近年来研究发现,以 Sb 掺杂 SnO₂ 涂层的 DSA 电极,对有机物的氧化降解有很好的电催化作用,例如,以金属钛为支撑体的 SnO₂ 电极已经被国内外很多学者用做阳极,研究有机物的电化学降解^[6]。电催化氧化法用于处理难降解的有机物具有很好的效果,其独特优势体现在工艺简单,不需要复杂的专用设备,不需要使用其它的化学药剂,既降低成本,又不会引起二次污染。然而从实际应用的角度来说,现有的 DSA 电极仍然存在一些不足:涂层电极的电流效率低,对有机物的降解速率有待于进一步提高;电极稳定性差(电极表面活性层易脱落,电极使用寿命短^[7]),因此围绕电极的材料科学问题,包括材料的组成、结构和制备方法等仍需要进一步的研究。

最近,我们制备了三维骨架结构的聚合物^[8],并利用它作为整体型模板制备出大尺寸大孔径的 SiO₂ 载体^[9]。这种新型 SiO₂ 具有三维超薄结构的特殊形貌,稳定性好,比表面积大(132 m²·g⁻¹),孔隙率高(93%),非常适合制备含有功能材料的大孔复合材料。本论文以该材料为基础,结合溶胶/凝胶传统方法,开展了原位负载导电氧化物的研究,以 SnCl₂/SbCl₃ 的乙二醇混合溶液为起始物,通过分步水解、高温煅烧等处理,生成掺杂锑的二氧化锡纳米微粒(Antimony-doped tin oxide,ATO),利用 SiO₂ 载体孔道内强大的毛细管效应,实现在化学转变过程中控制产物的形貌,使导电氧化物以纳米微粒的形式均匀附着在载体表面,获得导电性良好、耐氧化、耐腐蚀的 ATO/SiO₂ 大孔材料。这项工作的目的是使导电氧化物以一种新的结构存在于功能材料中,充分发挥其大孔骨架的优势,从而进一步改善 ATO/SiO₂ 电极的性能。

1 实验部分

1.1 SiO₂ 载体的制备

基本步骤如下:首先取 16.0 g 环氧树脂在 18.0 g 聚乙二醇 1000 和 14.0 g 聚乙二醇 2000 混合,以

4.0 g 二乙烯三胺为固化剂,在 70 °C 下固化反应 3 h,水洗除去 PEG 后,便制得一种具有三维骨架结构的多孔聚合物。然后将上述聚合物模板在 60 °C 下干燥 2 h 后,浸泡在正硅酸四乙酯中 3 h,然后于 50 °C 下放置在 NH₃·H₂O 的气氛中 12 h 使正硅酸四乙酯充分水解转化为 SiO₂,将得到复合物先在 60 °C 下干燥 2 h 以除去反应生成的乙醇及吸附的 NH₃·H₂O,然后置于马弗炉中以 5 °C·min⁻¹ 的升温速率煅烧至 820 °C 并维持 30 min,去除聚合物模板后即得到与聚合物模板外形、尺寸一样的大孔 SiO₂,详细步骤可见文献^[10]。

1.2 ATO/SiO₂ 电极的制备及导电性的测量

将 15.21 g SnCl₂·2H₂O (67.42 mmol) 和 1.71 g SbCl₃(7.496 mmol)溶解在 24 g 乙二醇中配成溶液,将上述 SiO₂ 载体浸泡到溶液中,随着气泡从载体中赶出,白色的载体逐渐变成透明,证明浸泡充分。将浸泡物取出后在 90 °C 的烘箱中烘 1 h,然后在氨气气氛中放置 2 h,完成第一阶段的原位水解。再将样品放入马弗炉中在 3 h 内逐渐从 200 °C 升到 400 °C,此时溶剂完全蒸发。再将样品在稀氨水中浸泡 40 min 使氯化物原料完全水解,最后再放入马弗炉中从 400 °C 升到 700 °C 煅烧 2 h,此时二价的锡完全被氧化成四价的锡形成 ATO。上述步骤完成一次就是导电氧化物负载一次,多次重复就可成倍增加 ATO 的含量,ATO 的负载量用称量的方法确定,即复合材料的总重量减去载体的重量。

导电性测量:由于该材料为多孔结构,它不同于一般的导电材料,若用一般的四探针法测量导电性,那么表面接触好坏可能会对导电性测量有影响,为了提高接触性能,我们在样品(40 mm×15 mm×3 mm)的两端焊上一层锡再接出铜线,测量出其体积电阻。

1.3 ATO/SiO₂ 电极的表征

采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察 ATO 电极、PAN 膜电极的形貌,即样品在 5 kV 的加速电压下进行表面形貌表征;采用 PROTEGE 460 E.S.P, Nicolet 型红外光谱仪(FTIR)对样品进行红外光谱分析, KBr 压片;采用 Rigaku D/max-1200 型粉末 X-射线衍射仪(XRD)在室温下测定样品的晶相, Cu K α 辐射($\lambda=0.154$ nm), 电流为 30 mA, 电压为 40 kV, 扫描范围 $2\theta=10^{\circ}\sim 55^{\circ}$; 采用岛津 Kratos AXIS-ULTRA DLD 型多功能 X 射线光电子能谱(XPS)分析 ATO 电极的成份, 射线源为 Al K α

(Mono), 150 W(10 mA, 15 kV); 采用 JW-K 型比表面积及孔径分布测试仪(北京精微高博科学技术有限公司)对样品的比表面积进行分析, 样品首先在真空中加热到 150 °C 并维持 4 h 以去除样品吸附的物质, 然后在 77 K 下进行测定, 用 BET 公式计算其比表面积。

1.4 ATO/SiO₂ 电极稳态极化曲线测量

电化学性能测试是在 CHI660B 电化学工作站上进行, 测试温度为室温, 采用三电极体系, 以所制的 ATO/SiO₂ 电极为工作电极, Ti 片为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 分别在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液和 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液中测量其伏-安特性(极化曲线)。

1.5 在 ATO/SiO₂ 电极上电化合成聚苯胺

在电解槽中放入 0.2 mol·L⁻¹ 的苯胺和 0.5 mol·L⁻¹ 的硫酸溶液, 以所制的 ATO/SiO₂ 电极为基体电极, 聚合前通氮气 30 min 以除去溶液中的氧气, 在溶液静止的条件下, 用恒电流法合成聚苯胺, 用蒸馏水冲洗后马上放入 0.5 mol·L⁻¹ 的硫酸溶液中待测。用此电极作为工作电极, 参比电极为 222 型饱和甘汞电极, 辅助电极为铂丝电极, 在除氧的 0.5 mol·L⁻¹ 的硫酸溶液中进行循环伏安测定。

2 结果与讨论

2.1 ATO 电极的表征

2.1.1 形貌分析

图 1 中照片 a 是 SiO₂ 载体的 SEM 图片, 由图可见 SiO₂ 薄层通过三维延伸构成宏观体, 其中二氧化硅薄层的厚度约为 27 nm, 图 1 中照片 b~d 是 ATO 含量分别为 53.7wt%(1 次负载)、70wt%(2 次负载)和 77.4wt%(3 次负载)的复合物的 SEM 结果, 随着 ATO 含量的增加, 基本骨架并未改变, 薄层的形貌逐渐变得粗糙, 说明导电氧化物是以纳米微粒方式均匀沉积在二氧化硅薄层表面。照片 e 是照片 d 的进一步放大, 从中可见纳米微粒的致密排列, 总体上来说纳米微粒的尺寸分布比较均匀, 一般在 10 nm 左右, 纳米 ATO 很可能是以由疏到密的方式原位生长, 同时纳米微粒的尺寸会有一定程度的增大, 尽管在制备过程中没有使用任何分散剂, 但是从 SEM 照片中并没有看到 ATO 颗粒的严重团聚现象, 说明在微米级的孔道中制备纳米微粒要比自然状态下容易控制其形态。在孔道内的微环境有个特点, 就是强大的毛细管效应对孔道内液体物质的作用力远大于液体本身的重力, 这种情形等效于微重力状态, 重力对形貌的影响远不如毛细管效应来的明显, 毛细管效应的大小与表面的曲率有关, 如果在第一次负载后某个位置出现空缺, 那么在第二次负载时空缺的那个地方由于曲率大很可能被优先填平, 这种自发修补的机制很可能是上述形貌容易控制的原因, 也只有这样才能制备出导电性较好的复合材料。当然这种机制的存在也是有条件的, 那就是溶胶/凝胶转变的过程必须足够的慢, 我们使用

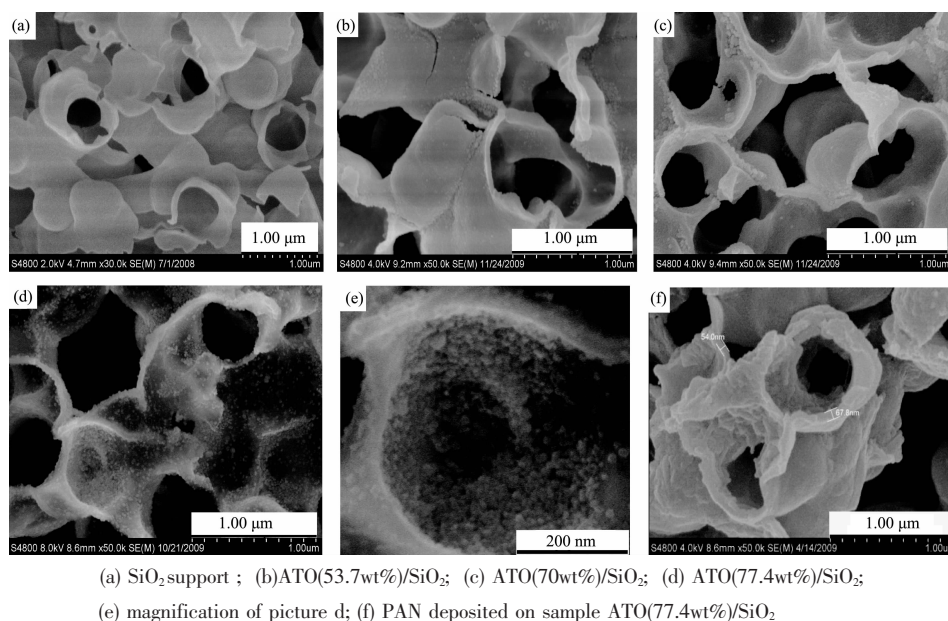


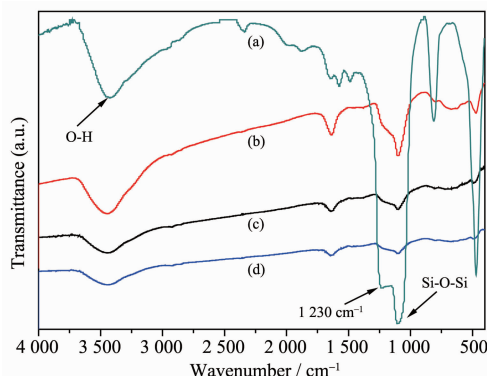
图 1 ATO/SiO₂ 及 SiO₂ 载体的 SEM 图片

Fig.1 SEM images of ATO/SiO₂ and SiO₂ support

高沸点的溶剂以及采取分步水解的办法正是出于这种考虑,如果转变的过程过快,那么 ATO 就会向样品的表面集中,而中心部分缺乏。照片 f 是 ATO(77.4wt%)/ SiO_2 在电氧化沉积聚苯胺(PAN)后的形貌,PAN 完全覆盖了原来 ATO 的形貌,厚度明显增大,从电镜数据可以推测出复合层的厚度在 50~70 nm 之间,从整体上看 PAN 的沉积是均匀的,即样品的表面与中心部位之间没有明显的差异,说明在氧化聚合过程中聚合速率是比较均衡的。

2.1.2 红外光谱分析

ATO 在二氧化硅上的负载可以通过红外光谱来反映,图 2 中曲线 a 是 SiO_2 载体本身的红外光谱,800 cm^{-1} 为 Si-O 的对称伸缩振动吸收峰,1 100 cm^{-1} 为 Si-O-Si 的反对称伸缩振动吸收峰。3 430 和 1 230 cm^{-1} 分别为薄层表面 Si-O-H 中 O-H 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰,这是二氧化硅超薄层表面羟基大量存在的依据。曲线 b~d 是 ATO 含量分别为 53.7%、70% 和 77.4% 的 ATO/ SiO_2 复合物红外光谱图。随着 ATO 含量的增加,3 430 cm^{-1} 处和 1 230 cm^{-1} 处指示表面 Si-O-H 的峰越来越弱,说明 ATO 的负载改变了二氧化硅表面的状态,但是凭红外数据无法确定 SiO_2 与 ATO 之间是否形成化学键。从红外光谱中还能看到 ATO 含量越大,其红外光的透过率越小,同时谱线的精细结构逐渐消失,这是由于 ATO 有导电性,其中的自由电子对红外光有较强的吸收。



(a) SiO_2 support; (b) ATO/ SiO_2 ($w_{\text{ATO}}=53.7\%$, 700 $^{\circ}\text{C}$ calcination);
(c) ATO/ SiO_2 ($w_{\text{ATO}}=70.0\%$); (d) ATO/ SiO_2 ($w_{\text{ATO}}=77.4\%$)

图 2 ATO/ SiO_2 及 SiO_2 的红外光谱图

Fig.2 IR spectra of ATO/ SiO_2 and SiO_2 .

2.1.3 XRD 分析

图 3 是 ATO(77.4wt%)/ SiO_2 的 XRD 结果,图中衍射峰的位置与四方晶 SnO_2 晶体结构的标准数据一致(No.88-2348),表明锑的掺杂没有改变二氧化锡

的晶体结构和晶体参数^[11]。Sb 原子是取代(置换)或填隙(间隙)的方式进入 SnO_2 晶格,因而在 XRD 中 Sb 没有以单独的氧化物形式存在^[12]。 SiO_2 载体是无定形的,没有衍射峰,只在 $2\theta=23^{\circ}$ 左右出现较弱的非晶衍射包,与四方晶金红石的 SnO_2 (110)峰重叠。衍射峰的宽度反映了 ATO 颗粒的尺寸,根据谢乐公式(Scherrer):可以计算出图 3 中 3 个最强的布拉格衍射峰 (110)(101)(200) 的晶粒半径分别是: $D_1=13.48$ nm, $D_2=3.88$ nm, $D_3=12.68$ nm,平均晶粒半径 $\bar{D}=10.02$ nm,这个结果与电镜中观察到的纳米粒子尺寸相符。

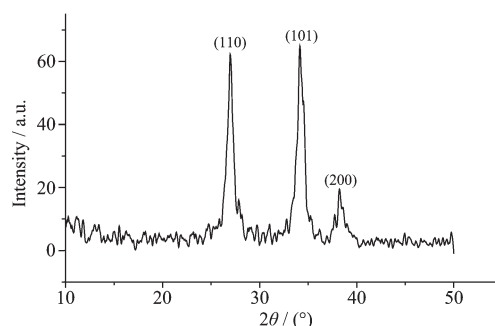
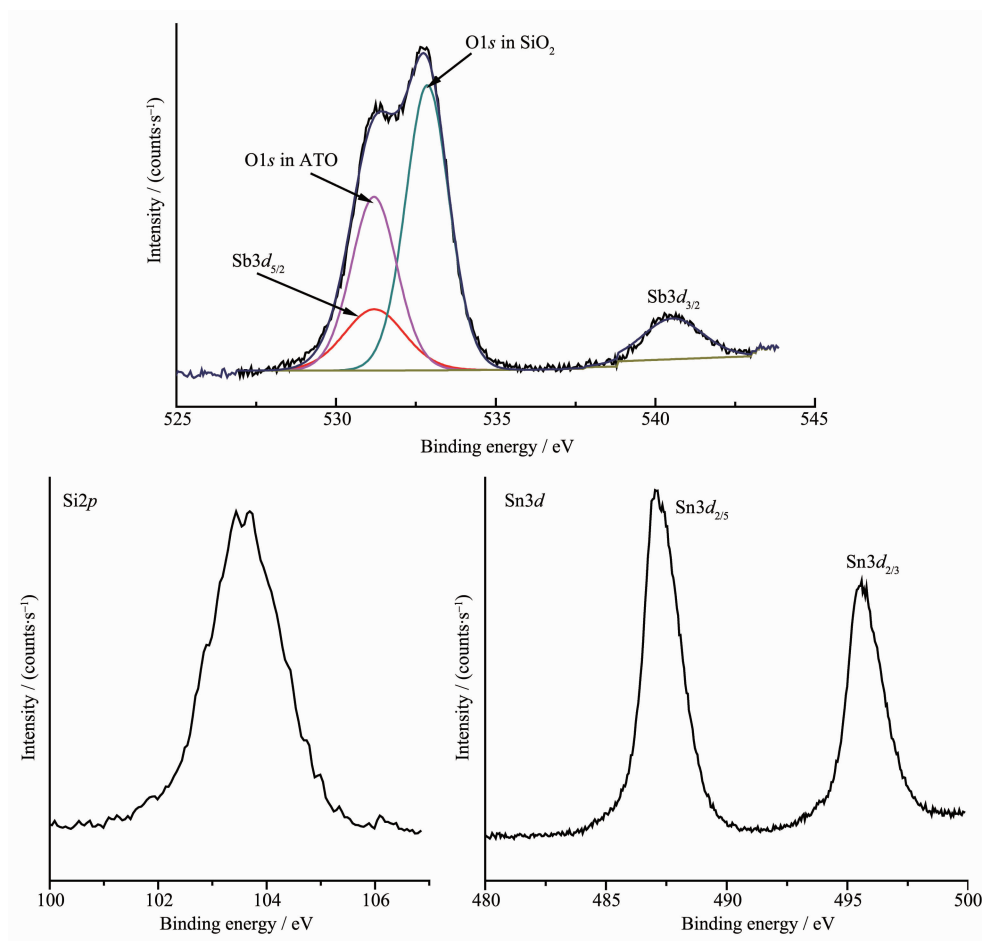


图 3 ATO 含量为 77.4% 的 ATO/ SiO_2 大孔材料的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of ATO/ SiO_2 macroporous material ($w_{\text{ATO}}=77.4\%$)

2.1.4 XPS 光电子能谱分析

图 4 是 ATO(77.4wt%)/ SiO_2 复合物的 XPS 测定结果, $\text{O}1s$ 的峰与 $\text{Sb}3d$ 的峰发生了重叠,根据分峰结果 $\text{O}1s$ 在 530.6 和 532.8 eV 有 2 个峰,前者应为 ATO 中 $\text{O}1s$ 的结合能,后者为 SiO_2 中 $\text{O}1s$ 的结合能。在 ATO/ SiO_2 复合物中,ATO 的含量大约是 SiO_2 的 3 倍,但是能谱显示 SiO_2 中的氧原子数多于 ATO 中的氧原子,除了 ATO 的密度远大于 SiO_2 的原因外,同时也说明 ATO 中有很多氧空位。 $\text{Sb}3d_{5/2}$ 的结合能为 530.8 eV 与 $\text{O}1s$ 的结合能 530.6 eV 非常相近, $\text{Sb}3d_{3/2}$ 的结合能为 540.5 eV,由图可知 Sb 主要是以 +5 价形式存在。 $\text{Si}2p$ 的结合能为 103.6 eV,与能谱数据中的 $\text{Si}2p$ 的结合能(103.2~103.7 eV)相符合。 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 和 $\text{Sn}3d_{3/2}$ 的结合能分别为 487.0 和 495.6 eV,峰差 8.4 eV 与 Sn 的标准能谱完全接近。估算 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 和 $\text{Sb}3d_{3/2}$ 的峰面积,用到的灵敏度参数分别为 4.89($\text{Sn}3d_{5/2}$)和 4.80($\text{Sb}3d_{3/2}$),得出 Sb/Sn 原子数之比为 1:7.5,而在所用原料中 Sb 与 Sn 的数量比为 1:9,说明在负载过程的热处理阶段,Sn 逸出的速率要高于 Sb,很可能是氯化物的水解仍然不够充

图 4 ATO 含量为 77.4% 的 ATO/SiO₂ 大孔材料的 XPS 谱Fig.4 XPS spectra of ATO/SiO₂ macroporous material ($w_{\text{ATO}}=77.4\%$)

分,有待于进一步优化。

2.1.5 ATO 含量对材料性能的影响

在 SiO₂ 载体上负载 ATO 是逐次进行的,少量多次的方式有利于 ATO 负载的均匀,但是效率太低。我们将 SnCl₂ 和 SbCl₃ 溶解在乙二醇中配成 41.4wt% 浓度的溶液作为原料,实验证明这个浓度是合适的,既保证了均匀性又提高了效率。表 1 是 ATO 负载次数的不同对 ATO/SiO₂ 复合物中 ATO 的

含量、比表面积和 ATO/SiO₂ 体积电阻的影响。随着 ATO 负载次数的增加,ATO 的含量也随之增加,同时 ATO/SiO₂ 复合物的导电性迅速提高。在负载过程中 ATO 微粒从分散到聚集,导电性随微粒相互接触程度的增大而提高。复合物的比表面积总体上呈下降趋势,但是 ATO 微粒本身对表面积有贡献,所以比表面积随 ATO 含量的增加下降的幅度不大。

表 1 不同 ATO 含量的 ATO/SiO₂ 复合物的性质Table 1 Properties of ATO/SiO₂ composites with different content of ATO

Loading times	Contents of ATO in ATO/SiO ₂ composite / wt%	Surface area of ATO/SiO ₂ composite / (m ² ·g ⁻¹)	Volume resistance of ATO/SiO ₂ composite / (Ω·cm)
Loading once	53.7	106±6	920±20
Loading twice	70	94±4	200±8
Loading three times	77.4	77±3	18±3

2.2 ATO 电极稳态极化曲线

在阳极上进行着有机物氧化降解和水分解析氧 2 个主要的竞争反应,因而要求电极具有较高的

析氧超电势,从而有效抑制氧的析出(对于含 Cl⁻ 比较高的废水,也可能是 Cl₂ 的析出)。图 5a 和 b 分别为常温下 ATO/SiO₂ 电极在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液

和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的稳态极化曲线。无论在酸性还是在中性溶液中,ATO/SiO₂ 电极都具较高的析氧电位。这一点与以金属钛为支撑体的 ATO 电极比较相似,高析氧电位使得阳极析氧的副反应不易发生而有利于羟基自由基的形成,且电流的效率相对较高^[13]。

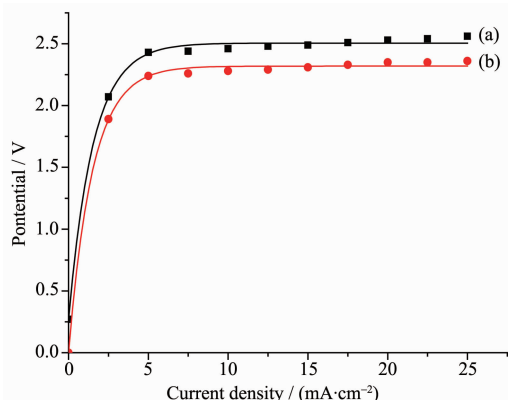


图 5 ATO/SiO₂ 电极在溶液中的稳态极化曲线
Fig.5 Steady polarization curves of the ATO/SiO₂ electrode in solution

2.3.1 沉积 PAN 的 ATO/SiO₂ 电极的循环伏安曲线

为了研究沉积聚苯胺的 ATO/SiO₂ 电极的电化学性质,控制电位在 $-0.4 \sim 1.0 \text{ V}$ 之间,以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度测得其在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线。图 6 中曲线 a 是干的电极刚浸泡在 H_2SO_4 溶液中所得到的 CV 曲线,可以看出其信号较弱。在 H_2SO_4 溶液中浸润 5 min 后,重新扫描得到曲线 b,其中的氧化还原峰明显增大,再浸润 10 min 后扫描得到曲线 c,聚苯胺的氧化还原峰进一步增高,基本达到最大值。这个实验说明,在浸润过程中电极的有效面积逐渐增大,发生电化学反应的场所增多,相应的信号也变大,这就是大孔电极所表现出的特性。在 $0 \sim 200 \text{ mV}$ 和 $600 \sim 800 \text{ mV}$ 2 个电位范围内分别存在 2 个可逆的氧化还原峰 A 和 B。A 被认为是聚苯胺从完全还原态(leuco-emeraldine)到中间态(emeraldine)的氧化峰^[14],在电位 $200 \sim 300 \text{ mV}$ 和 $500 \sim 600 \text{ mV}$ 之间还有稍微小的氧化还原峰,这 2 个峰与聚合物降解产物密切相关^[15]。C₁ 和 C₁' 表示的是从苯亚胺氧化到苯醌状态,而 C₂ 和 C₂' 是在稍高电位下氨基苯酚(*p*-aminophenol)和苯并喹啉(benzoquinone)的氧化还原峰。纳米 ATO 电极呈现惰性,电极的析氧电位在 2.2 V (对 SCE)左右,此

电极作为阳极电氧化合成反应电极,可避免析氧副反应的发生,测得的循环伏安图,与选用其他基底材料如 Pt^[16]、石墨棒^[17]等电极沉积聚苯胺相同。

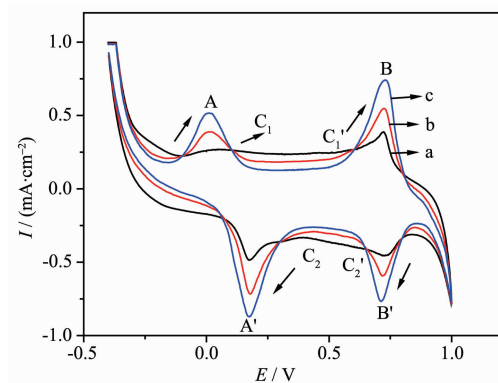


图 6 恒电流合成聚苯胺的循环伏安曲线
Fig.6 Cyclic voltammograms of polyaniline-deposited ATO/SiO₂ electrode

3 结 论

以大孔 SiO₂ 为载体,通过浸渍 $\text{SnCl}_2/\text{SbCl}_3$ 的乙二醇混合溶液,孔道内分步水解和高温煅烧的方法制备出大尺寸大孔径的 ATO/SiO₂ 导电材料。经过多种手段表征证明导电氧化物 ATO 是以 10 nm 左右的微粒形式均匀负载在 SiO₂ 三维弯曲的薄层上。复合材料的导电性随 ATO 含量的增加而提高,经过 3 次负载体积电阻达到 $18 \Omega \cdot \text{cm}$,比表面积达到 $77 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。作为阳极的 ATO/SiO₂ 在酸性和中性介质中的析氧电位分别是 2.5 和 2.2 V 。用该电极可以电氧化沉积聚苯胺,沉积后电极的循环伏安曲线表现出浸润时间依赖性,即增大电极的有效面积对电化学反应有促进作用。

参考文献:

- [1] Trasatti S. *Electrodes of Conductive Metallic Oxide*. New York: Elsevier, **1981**.521-626
- [2] Trasatti S. *J. Electrochim. Acta*, **2000**,**45**(15):2377-2385
- [3] LIU Ye-Xiang (刘业翔). *J. Central South Univ. Technol. (Zhongnan Gongye Daxue Xuebao)*, **1996**:99-102
- [4] Lozano B C, Comninellis C, Battisti A D. *J. Appl. Electrochem.*, **1997**,**27**:99-974
- [5] MENG Hui-Min (孟惠民), SHI Yan-Hua (史艳华), YUE Hong-Ying (俞宏英), et al. *Mater. Protect. (Cailiao Baohu)*, **2007**,**40** (11):53-55
- [6] Feng Y J, Li X Y. *J. Water Res.*, **2003**,**37**:2399-2407
- [7] KONG De-Sheng (孔德生), LÜ Wen-Hua (吕文华), FENG

- Yuan-Yuan(冯媛媛), et al. *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2009**, **21**(6):1108-1117
- [8] Zhang R F, Zhang L L. *Polym. Bull.*, **2008**, **61**:671-677
- [9] LONG Neng-Bing(龙能兵), ZHANG Rui-Feng(张瑞丰). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(7): 1153-1158
- [10] Zhang R F, Long N B. *J. Thin Solid Films*, **2009**, **517**:6677-6680
- [11] Zhang J R, Gao J. *J. Mater. Lett.*, **2004**, **58** (22/23):2730-2734
- [12] Cui Y H, Feng Y J, Liu J F, et al. *J. Funct. Mater.*, **2005**, **36** (2):234-237
- [13] Morita M, Iwakura C, Tamara H. *J. Electrochim. Acta*, **1977**, **22**(4):325-328
- [14] Stilwell D E, Park S M. *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, **135**(10): 2254-2262
- [15] Macdiarmid A G, Chiang J C, Richter A F. *J. Synth. Met.*, **1987**, **18**:285-290
- [16] HOU Li-Bo(侯丽波), JIA Meng-Qiu(贾梦秋), HU Gang(胡刚), et al. *J. Beijing Univ. Chem. Technol. (Beijing Huagong Daxue Xuebao)*, **2004**, **31**(4):65-69
- [17] WANG Qin(王琴), WU Ke-Zhong(武克忠), GUO Xiao-Li(郭小丽), et al. *J. Hebei Normal Univ. (Hebei Shifan Daxue Xuebao)*, **2007**, **31**(2):204-207