

松树枝状双金属 Ag-Cu 颗粒的制备与电活性

易清风* 李 磊 宋李红 牛凤娟
(湖南科技大学化学化工学院, 湘潭 411201)

摘要: 利用恒电位电解技术, 直接从无支持电解质的 AgNO_3 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液中, 在钛片表面上沉积具有松树枝状结构的双金属 Ag-Cu 纳米颗粒。SEM 图像表明, 树枝长度随铜比例的增加而增加; 随着电解的不断进行, 双金属纳米颗粒直接沉积于树叶顶端, 形成花蕊芯状结构。松树枝状结构的形成是 Ag^+ 和 Cu^{2+} 的扩散过程与电迁移过程共同作用的结果。研究了肼在这种双金属 Ag-Cu 纳米颗粒上的循环伏安特性, 结果表明, 肼在这种以钛为基体的树枝状双金属 $\text{Ag}_{79}\text{Cu}_{21}$, $\text{Ag}_{71}\text{Cu}_{29}$ 和 $\text{Ag}_{54}\text{Cu}_{46}$ 纳米电极表面上的吸附为多层吸附, 由此建立超低浓度肼的电化学检测法, 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的检测下限分别为 0.094 1 、 0.036 9 和 $0.264 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

关键词: 松树枝状纳米颗粒; 双金属 Ag-Cu; 肼检测; 电沉积

中图分类号: O614.121; O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)09-1600-05

Fabrication and Electroactivity of Pine Branch-Like Binary Ag-Cu Nanoparticles

YI Qing-Feng* LI Lei SONG Li-Hong NIU Feng-Juan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411201)

Abstract: From the mixture of AgNO_3 and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ without supporting electrolyte, pine branch-like binary Ag-Cu nanoparticles were deposited on the Ti surface using simple chronoamperometric technique. Their SEM images show that the length of pine branches increases with electro-deposition time and copper content in the mixture of AgNO_3 and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. It was also observed that the increase of electro-deposition time resulted in the deposition of binary Ag-Cu nanoparticles on the top of pine leaves to form a pistil-like texture. The possible formation mechanism of the pine branch-like structure was related to both electro-migration and diffusion processes of metal ions ($\text{Ag}^+ + \text{Cu}^{2+}$). Therefore, it was possible to control both the length of branches and pine leaves by choosing appropriate compositions of the Ag^+ to Cu^{2+} and electrodeposition time. A multi-layer adsorption mechanism of hydrazine on these Ti-supported binary Ag-Cu electrocatalysts was proposed according to the cyclic voltammograms in alkaline solutions. An electrochemical detection of ultra-low concentration of hydrazine was founded on the basis of cyclic voltammetric measurements. The detection limits of hydrazine in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH at $\text{Ag}_{79}\text{Cu}_{21}$, $\text{Ag}_{71}\text{Cu}_{29}$ and $\text{Ag}_{54}\text{Cu}_{46}$ were 0.094 1 , 0.036 9 and $0.264 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively. The prepared pine branch-like binary Ag-Cu nanoparticles presented high stability on the Ti substrate in alkaline solutions.

Key words: pine branch-like nanoparticles; binary Ag-Cu; hydrazine detection; electrodeposition

0 引 言

具有树枝状结构的纳米颗粒具有优异的光学、

电学、磁学等性质, 可用于组装具有特殊功能的纳米设备, 受到人们广泛的注意。Xu 等利用氧化铝模板上的树枝状孔, 制备出多层树枝状金属 Fe 纳米线^[1],

收稿日期: 2010-03-22。收修改稿日期: 2010-05-26。

国家自然科学基金(No.20876038), 教育部留学回国人员科研启动基金(No.[2007]1108), 湖南省科技厅科技计划 (No.2009GK3084)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yqfy2001@yahoo.com.cn; 会员登记号: S060019184M。

第一作者: 易清风, 男, 47 岁, 博士, 教授; 研究方向: 电化学与新型纳米电极材料。

利用这类无机物模板还可以直接组装树状的层型双氢氧化物(LDH)^[2]。Kong 等^[3]利用热蒸发和冷凝技术制备出树状的 ZnS 纳米颗粒;Wu 等采用类似的方法制备了树状的 SnO₂ 颗粒^[4];其它树枝状纳米颗粒还有 ZnO^[5],金纳米颗粒聚集体^[6],Y 型交叉空管碳纳米树^[7]等。

胍是一种广泛应用于医药、化工、军事等领域的化学品,但它对皮肤有强烈腐蚀性,能引起肝脏损伤,并且被认为是一种致癌物质。因此,探索对胍灵敏的检测方法具有重要的实际意义。银是一种对胍氧化具有强烈电催化活性的金属,制备具有特殊结构的银纳米颗粒是电化学检测胍的重要研究内容。三角形纳米银颗粒由于特殊的物理性能而颇受关注^[8]。何爱山等^[9]使用苯胺还原银盐制备出单分散的纯相立方晶系的三角形纳米银片;王悦辉等^[10]在表面活性剂存在下,利用硼氢化钠还原硝酸银制备出高产率的三角形纳米银粒子,周静^[11]和赖文忠^[12]等也报道了类似的制备过程。其它特殊结构的银还有银纳米环^[13],银纳米片^[14-15],银纳米球^[16-17]、Ag 纳米线^[18-19]等。我们采用简单的电化学沉积法,在钛片表面上一步制备出松树枝状 Ag-Cu 双金属纳米粒子,利用循环伏安法研究了它们对胍检测的电化学性能。

1 实验部分

所有化学试剂均为分析纯,使用前未进一步纯化;水为去离子水再经二次蒸馏后的纯水。样品扫描电镜(SEM)及能谱(EDS)分析在 JEOL JSM-6360 电镜扫描仪上进行;XRD 分析用 D/MAX2500X 衍射仪,管压 40 kV,管流 250 mA,Cu K α 射线源为光源。电化学测试在 AutoLab PGSTAT30/FRA(荷兰)电化学仪器上进行,采用常规的三电极体系,对电极为大面积铂片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),本文中的电位均相对于饱和甘汞电极而言。工作电极为修饰了松树枝状 Ag-Cu 双金属纳米粒子的钛片,几何面积为 0.45 cm²,电流密度均相对于该几何面积计算得出。它们的制备过程如下:钛片(99.2%)依次经表面打磨、热盐酸浸蚀、水洗、超声清洗后,以此作为工作电极,在 30 mmol·L⁻¹ AgNO₃ 或在总浓度为 30 mmol·L⁻¹、Ag⁺与 Cu²⁺的物质的量之比分别为 9:1、8:2、7:3 和 6:4 的 AgNO₃+Cu(NO₃)₂ 混合液中,于 -0.80 V(vs SCE)恒电位下电解一定时间,Ag 或双金属 Ag-Cu 颗粒沉积于钛表面上,制备相应的 3D 网络状纳米 Ag 或松树枝状 Ag-Cu 双金属纳米粒子

Ag₉₁Cu₉,Ag₇₉Cu₂₁,Ag₇₁Cu₂₉ 和 Ag₅₄Cu₄₆。电解开始之前,电解液中通高纯氮气至少 15 min 以驱走溶解氧。所有电化学测试均在室温(20 $\pm$ 2) °C 下进行。

2 结果与讨论

图 1a 是样品的 EDS 谱,它们均在 2.65 和 3.0 keV 下出现银的特征峰;在 0.9,8.0 和 8.9 keV 下出现铜的特征峰,并且随着铜含量的增加而增强。样品中 Ag 和 Cu 的物质的量之比由 EDS 定量分析得到。图 1b 所示的 X-射线衍射图(XRD)表明,在钛基体上电解还原 Ag⁺+Cu²⁺混合液得到金属银与钛铜合金(Ti₂Cu₃)颗粒,没有观察到金属铜的衍射峰。假定电沉积所消耗电量全部用于 Ag-Cu 的沉积,则根据样品中 Ag 与 Cu 的物质的量之比,在电沉积时间为 300 s 时得到 Ag₉₁Cu₉,Ag₇₉Cu₂₁,Ag₇₁Cu₂₉ 以及 Ag₅₄Cu₄₆ 在 Ti 表面的沉积量分别是 0.76,0.75,0.65 和 0.43 mg·cm⁻²。

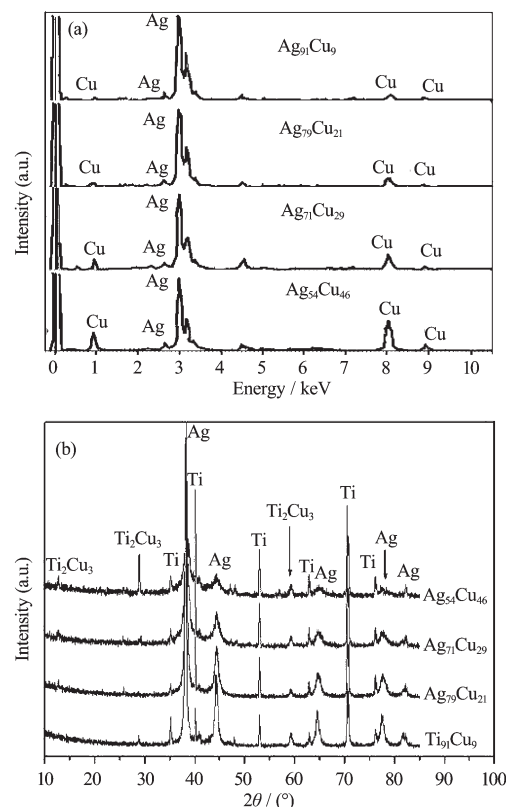
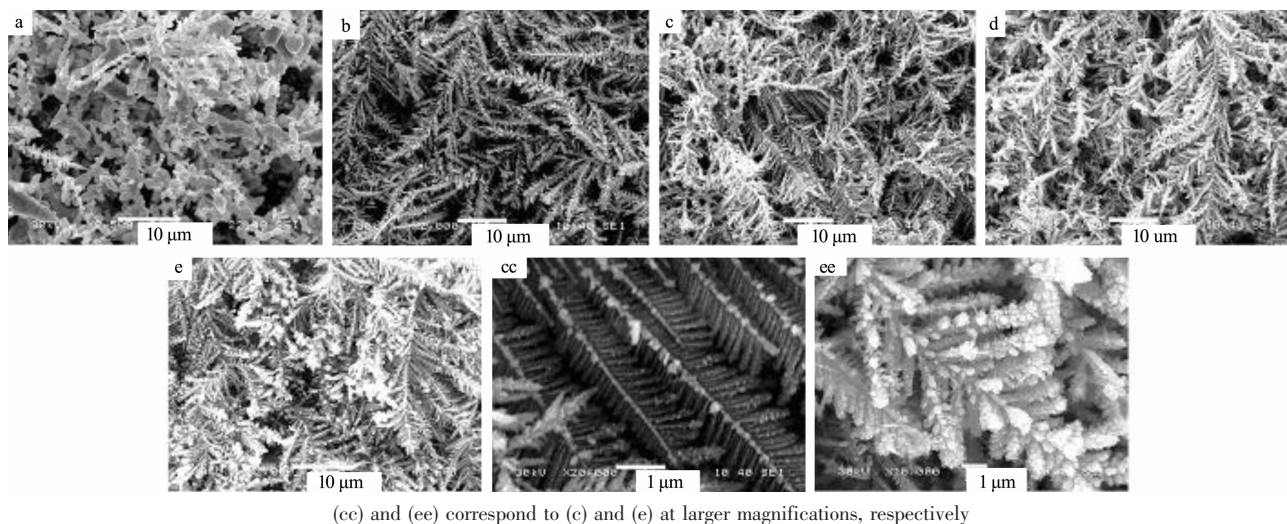


图 1 电沉积制备的双金属 Ag-Cu 颗粒的 EDS 谱 (a)和 XRD 图(b)

Fig.1 EDS and XRD patterns for the electrodeposited bimetallic Ag-Cu particles

图 2a~e 是 Ag 颗粒和不同比例的 Ag-Cu 双金属颗粒的 SEM 图。图 2a 表明,从 30 mmol·L⁻¹



(cc) and (ee) correspond to (c) and (e) at larger magnifications, respectively

图 2 Ag 颗粒(a)、Ag₉₁Cu₉(b)、Ag₇₉Cu₂₁(c)、Ag₇₁Cu₂₉(d)和 Ag₅₄Cu₄₆(e)的 SEM 图

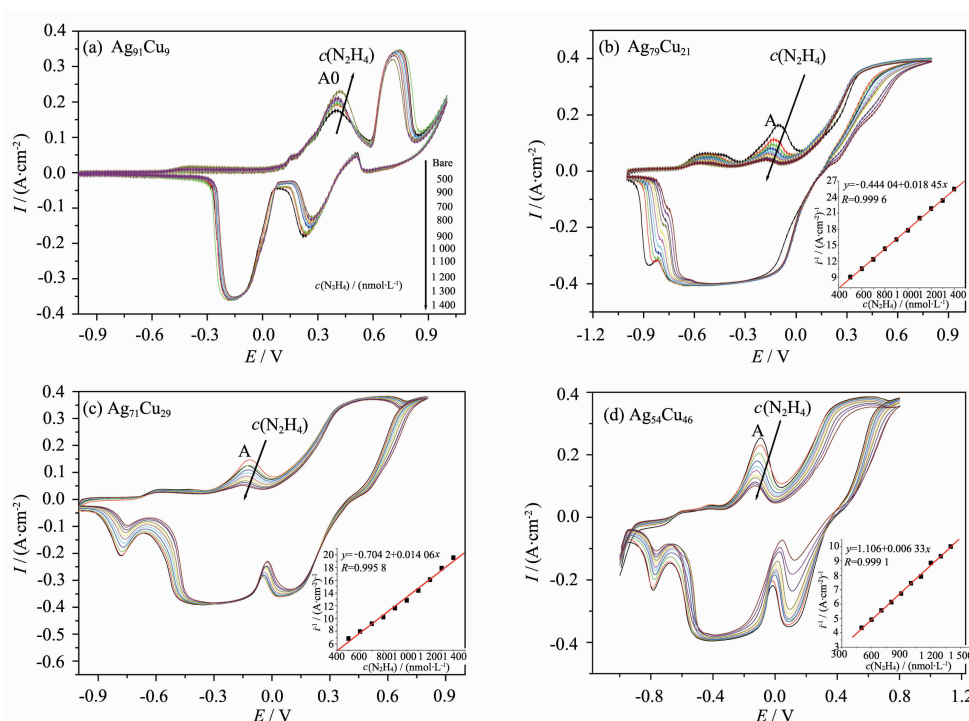
Fig.2 SEM images of the prepared Ag (a), Ag₉₁Cu₉ (b), Ag₇₉Cu₂₁ (c), Ag₇₁Cu₂₉ (d) and Ag₅₄Cu₄₆ (e)

AgNO₃ 溶液中沉积的 Ag 颗粒形状并不整齐,有些呈棒状,其直径约 500 nm 左右,在这些大颗粒的表面上,有部分树枝状颗粒形成,但它们的“枝叶”很短。整体上,银颗粒以一种疏松的结构覆盖在钛基体表面上。在 Cu 存在下的双金属 Ag-Cu 颗粒的大小与结构都发生了明显变化,图 2b~e 表示了不同原子比的 Ag-Cu 双金属颗粒的 SEM 图。图 2b~e 表明,Ag₉₁Cu₉, Ag₇₉Cu₂₁, Ag₇₁Cu₂₉ 以及 Ag₅₄Cu₄₆ 4 种不同比例的双金属 Ag-Cu 颗粒都呈现出明显的松树枝状结构。对 Ag₉₁Cu₉ 而言(图 2b),其树枝最短,枝条都是双金属 Ag-Cu 颗粒连接在一起形成的,直径在 300~350 nm 之间;当金属铜的比例增加时,枝条长度也相应增加,如图 2c 中 Ag₇₉Cu₂₁ 的 SEM 图所示,而且枝条变细,直径为 130~150 nm 之间。进一步从 Ag₇₉Cu₂₁ 局部放大的 SEM 图(图 2cc)中看出,有相当一部分 Ag-Cu 颗粒形成了像铁树叶状的结构,其枝叶为棒状,直径在 100~110 nm 之间。当铜的比例继续增加时,如图 2d 的 Ag₇₁Cu₂₉,枝条变粗,可以看出枝条是由许多小颗粒相互堆积而成,并且越靠近表面,这种堆积就越明显;当 Ag:Cu 增加到 54:46 时(图 2e),枝条继续变粗,颗粒从枝叶上部不断聚集,形成花蕊芯状结构(图 2ee)。

当电解液为纯的 AgNO₃ 溶液时,在恒电位下银的电沉积过程主要由 Ag⁺的迁移过程来控制。Ag⁺从本体溶液向钛表面迁移,在钛表面活性位点上沉积,覆盖在钛表面形成疏松的沉积层。由于电解液是无支持电解质的 30 mmol·L⁻¹ AgNO₃ 溶液,所以当电解进行一段时间后,电极表面活性位附近的 Ag⁺浓

度下降,导致电极表面双电层厚度增加,离子的电迁移对整个电极过程的影响加强,而这种电迁移有利于纳米线状结构形成^[19];另一方面,Ag⁺的扩散过程则导致 Ag 颗粒在电极表面的均匀覆盖。二者结合的结果是导致了少量树枝状 Ag 纳米颗粒的产生(图 2a)。当加入 Cu²⁺时,带 2 个正电荷的 Cu²⁺进入电极/溶液界面双电层,取代了大部分 Ag⁺,导致界面层金属离子浓度下降,界面层厚度增大,导致离子的扩散过程与电迁移过程同时对 Ag⁺和 Cu²⁺的电沉积产生影响,从而有利于树枝状结构出现;但这种界面层金属离子浓度的下降使扩散过程对电沉积物的生长动力学影响更为明显,此时电沉积主要表现为在局部地方生长为枝形突出的沉积物,并且由于离子供应不足,屏蔽效应使其它部位不能够再生长出来,也有利于树枝状结构的产生。另一方面,由于 Ag⁺和 Cu²⁺的沉积速率不同,它们电沉积后形成 Ag 以及 Ti₂Cu₃ 合金相的各向异性更为突出,可能导致在枝状物边缘的活性位点上进一步电沉积的速率增加。因为早期沉积物被认为是被随后进一步电沉积所产生的颗粒所遮盖,因此 Ag-Cu 沉积物将是以树枝状形式生长^[20]。由于 Ag₅₄Cu₄₆ 中铜的含量增加,加上随着电解的进行而消耗了较多的金属离子,使电迁移过程成为了主要步骤,所以在电解后期,金属颗粒主要沉积于枝叶顶端,形成花蕊芯结构(图 2ee)。

研究了碱性溶液中双金属 Ag-Cu 电催化剂对肼氧化反应的影响。图 3 是在含不同浓度肼的 NaOH 溶液中,Ag₉₁Cu₉, Ag₇₉Cu₂₁, Ag₇₁Cu₂₉ 和 Ag₅₄Cu₄₆ 的循环伏安图(CVs)。与纯银电极相比^[21],Ag₇₉Cu₂₁,



Insets of (b), (c) and (d) show the dependance of the reciprocal of the anodic peak A current density upon N_2H_4 concentration

图3 不同双金属 Ag-Cu 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 中,不同浓度肼存在下的循环伏安谱

Fig.3 Cyclic voltammograms of the prepared Ag-Cu electrodes in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH containing N_2H_4 at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

$\text{Ag}_{71}\text{Cu}_{29}$ 和 $\text{Ag}_{54}\text{Cu}_{46}$ 均在 -0.10 V 附近出现一新的阳极峰 A (图 3b,c,d) 并且反向扫描时均出现一宽的还原峰。阳极峰 A 的出现可能是双金属 Ag-Cu 中的铜在正向扫描过程中被氧化而引起的^[22], 该氧化峰随肼浓度的增加而下降, 表明肼与 Ag-Cu 电催化剂表面颗粒之间存在较强的吸附作用。然而, 在 $\text{Ag}_{91}\text{Cu}_9$ 电极上 (图 3a), 在 -0.10 V 附近没有出现与之对应的新阳极峰, 并且其 CV 图形特征更接近纯银电极^[21], 可能是因为在 $\text{Ag}_{91}\text{Cu}_9$ 中, 铜的含量太少, 其主要的电催化活性仍然表现为银纳米颗粒的特性。随着肼浓度 $c(\text{N}_2\text{H}_4)$ 的增加, 在 $\text{Ag}_{79}\text{Cu}_{21}$, $\text{Ag}_{71}\text{Cu}_{29}$ 和 $\text{Ag}_{54}\text{Cu}_{46}$ 电极上阳极峰 A 的峰电位负移, 且峰电流密度呈现明显的下降, 在 $c(\text{N}_2\text{H}_4) = 1.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, A 峰的电流密度分别为 47 、 51 和 $102 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 说明 Cu 含量增加有利于阳极峰 A 的形成。有意思的是, $\text{Ag}_{91}\text{Cu}_9$ 电极的阳极峰 A₀ 是随着肼浓度 $c(\text{N}_2\text{H}_4)$ 的增加而缓慢增加, 变化不明显。XRD 结果表明在 Ti 基体表面上形成了 Ti-Cu 合金 (图 1b), 这种合金化的协同效应使得阳极峰 A 并不是由纯的铜而引起的, 在高度分散的 Ag 纳米颗粒中, 这种协同效应也对 Ag 的电催化活性产生了影响。在 $\text{Ag}_{79}\text{Cu}_{21}$, $\text{Ag}_{71}\text{Cu}_{29}$ 和 $\text{Ag}_{54}\text{Cu}_{46}$ 电极上, 肼对阳极峰 A 的峰电流 i 的影响可

能与肼在电催化剂表面活性位的吸附有关, 因此, 峰电流 i 与肼浓度 $c(\text{N}_2\text{H}_4)$ 之间的关系能够反映这种吸附特性。结果表明, i 与 $c(\text{N}_2\text{H}_4)$ 之间的关系曲线符合多层吸附等温线的特征^[23]; 此外, 从图 3b~d 的插图可以看出, 峰电流的倒数 (i^{-1}) 与 $c(\text{N}_2\text{H}_4)$ 呈良好的线性关系, 相应的肼浓度范围为 $500 \sim 1400 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 进一步说明肼在电极表面的吸附为多层吸附^[23]。从 i^{-1} 与 $c(\text{N}_2\text{H}_4)$ 的线性关系, 得出检测灵敏度 (S) 和检测下限 (DL) 分别为: $\text{Ag}_{79}\text{Cu}_{21}$: $S = 0.01845 (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1} \cdot (\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$, $DL = 0.0941 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{Ag}_{71}\text{Cu}_{29}$: $S = 0.01406 (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1} \cdot (\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$, $DL = 0.0369 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{Ag}_{54}\text{Cu}_{46}$: $S = 0.00633 (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1} \cdot (\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$, $DL = 0.264 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。结果表明, Ag-Cu 双金属树枝状电催化剂可望应用于检测超低浓度肼的高灵敏度电化学传感器。由于 $\text{Ag}_{79}\text{Cu}_{21}$, $\text{Ag}_{71}\text{Cu}_{29}$ 和 $\text{Ag}_{54}\text{Cu}_{46}$ 的组成不同, 它们对肼吸附的强弱不同, 导致检测灵敏度也不同; 此外, 这 3 个电极在空白溶液中反复循环扫描后, 得到阳极峰 A 的电流密度 i 的标准偏差也有差别。结果都导致了它们对肼的检测下限发生变化。

为了考察形成的双金属 Ag-Cu 树枝状纳米颗粒电催化剂的稳定性, 测定了它们在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中, 在扫描速率 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下反复扫描

50 次的循环伏安谱(CV),得到了重复性良好的 CV 曲线, 阳极峰 A 的峰电流密度的相对标准偏差(RSD)分别为 4.3%(Ag₇₉Cu₂₁), 2.2%(Ag₇₁Cu₂₉)和 3.2%(Ag₅₄Cu₄₆)。当 Ag₇₉Cu₂₁ 在 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中, 在 -1.0~0.8 V 范围内以 100 mV·s⁻¹ 反复循环扫描 50 次, 接着再在 1 mol·L⁻¹ NaOH+1 400 nmol·L⁻¹ N₂H₄ 溶液中, 于同样条件下进一步连续循环扫描 20 次, 之后测定它的 SEM 图, 结果见图 4。从图 4 看出, Ag₇₉Cu₂₁ 分别在 NaOH 和 NaOH+N₂H₄ 的溶液中经过反复多次扫描之后, 枝叶之间出现了部分团聚, 但它仍然保持树枝状的特征结构, 表明这种 Ag-Cu 双金属树枝状结构在碱性溶液中能稳定存在, 可以反复使用。

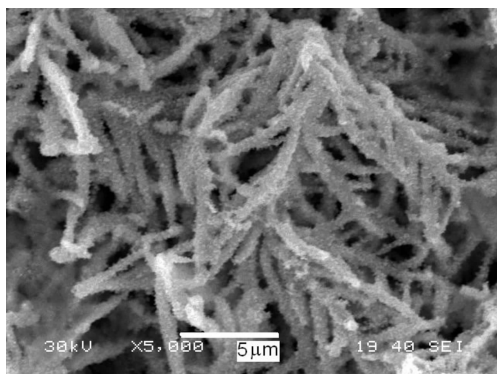


图 4 Ag₇₉Cu₂₁ 在 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中, 在 -1.0~0.8 V 范围内以扫速 100 mV·s⁻¹ 反复循环扫描 50 次后, 再在 1 mol·L⁻¹ NaOH+1 400 nmol·L⁻¹ N₂H₄ 溶液中于同样条件下继续反复循环扫描 20 次后的 SEM 图

Fig.4 SEM image of the Ag₇₉Cu₂₁ electrode after being subjected to successive 50 times cyclic potential scans in 1 mol·L⁻¹ NaOH, and then to successive 20 cyclic potential scans in 1 mol·L⁻¹ NaOH+1400 nmol·L⁻¹ N₂H₄, in the potential range of -1.0~0.8 V at 100 mV·s⁻¹

3 结 论

利用简单的电化学沉积法, 在无支持电解质的 AgNO₃+Cu(NO₃)₂ 溶液中, 直接在钛表面上沉积具有松树枝状结构的双金属 Ag-Cu 纳米颗粒, 双金属 Ag-Cu 中 Cu 的比例增加会在枝条的顶端形成花蕊芯颗粒。Ag₇₉Cu₂₁, Ag₇₁Cu₂₉ 和 Ag₅₄Cu₄₆ 在 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中的循环伏安谱中, 约 -0.1 V 下的阳极峰随肼的浓度增加呈规律性下降, 并且阳极峰的峰电流密度的倒数(i^{-1})与肼浓度成良好的线性关系, 可用于对超低浓度肼的电化学检测。

参考文献:

- [1] XU Li-Ping(徐丽萍), YUAN Zhi-Hao(袁志好), ZHANG Xiao-Guang(张晓光). *Chin. Sci. Bull. (Kexue Tongbao)*, **2006**, **51**:1871-1874
- [2] Ding P, Qu B J, Shi L Y, et al. *Mater. Lett.*, **2008**, **62**:3815-3817
- [3] Kong W H, Chen Y Q, Zhou Q T, et al. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**:5033-5036
- [4] Wu X, Sui J, Cai W, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, **112**:325-328
- [5] Liu W C, Cai W. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, **254**:3162-3166
- [6] Zhao F, Du Y K. *Mater. Sci. Eng.: A*, **2007**, **467**:207-212
- [7] Yao Z Y, Zhu X, Li X X, et al. *Carbon*, **2007**, **45**:1566-1570
- [8] MA Zhan-Fang(马占芳), SI Guo-Li(司国丽), CHU Yi-Ming(初一鸣), et al. *Prog. Chem. (Huaxue Jingzhan)*, **2009**, **21**(9):1847-1856
- [9] HE Ai-Shan(何爱山), YUN Zhi(云志). *J. Nanjing Univ. Tech.: Nat. Sci. Ed. (Nanjing Gonggye Daxue Xuebao)*, **2010**, **32**(1):98-101
- [10] WANG Yue-Hui(王悦辉), ZHANG Qi(张琦), WANG Ting(王婷), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(3):365-373
- [11] ZHOU Jing(周静). *J. Mol. Sci. (Fenzi Kexue Xuebao)*, **2009**, **25**(6):436-438
- [12] LAI Wen-Zhong(赖文忠), ZHAO Wei(赵威), YANG Rong(杨容), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(4):1177-1183
- [13] WANG Wen-Hui(王文慧), WANG Juan(王娟), HUANG Kang(黄康), et al. *J. Tianjing Univ. Tech. (Tianjing Ligong Daxue Xuebao)*, **2009**, **25**(3):61-63
- [14] LAI Wen-Zhong(赖文忠), LI Zeng-Fu(李增富), XIAO Wang-Chuan(肖旺钊), et al. *J. Sanming Univ. (Sanming Xueyuan Xuebao)*, **2009**, **26**(4):436-441
- [15] Mazur M. *Electrochem. Commun.*, **2004**, **6**:400-403
- [16] Isse A A, Gottardello S, Maccato C, et al. *Electrochem. Commun.*, **2006**, **8**:1707-1712
- [17] Starowicz M, Stypuła B, Banas J. *Electrochem. Commun.*, **2006**, **8**:227-230
- [18] Ni K, Chen L, Lu G. *Electrochem. Commun.*, **2008**, **10**:1027-1030
- [19] Zheng X J, Jiang Z Y, Xie Z X, et al. *Electrochem. Commun.*, **2007**, **9**:629-632
- [20] ZHU Li-Qun(朱立群). *Electro-deposition Theory and Technology of Functional Films (功能膜层的电沉积理论与技术)*. Beijing: Beihang University Press, **2005**. 31-33
- [21] Yi Q F, Li L, Yu W Q, et al. *J Mol Catal A: Chem.*, **2008**, **295**:34-38
- [22] Heli H, Jafarian M, Mahjani M G, et al. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**:4999-5006
- [23] WANG Zheng-Lie(王正烈), ZHOU Ya-Ping(周亚平). *Physical Chemistry: Vol.2. 4th Ed.*(物理化学:下册.4版). Beijing: High Education Press, **2006**.