

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

电化学改性石墨电极在不同溶液中的准电容及电催化性能

范新庄 芦永红 孔祥峰 徐海波* 王 佳

(中国海洋大学化学化工学院, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 通过循环电流阶跃方法制备电化学改性石墨电极(MGE), 用循环伏安(CV)法评价了MGE在酸性和中性溶液中的准电容特性, 并研究了其在HCl和HNO₃溶液中的电催化作用. 结果表明: 在酸性条件下, MGE在H₂SO₄溶液中具有很好的准电容特性, 比电容高达1.730 F·cm⁻²; 在HCl溶液中也具有很好的准电容特性, 且MGE对析氯反应具有一定的电催化活性(起始析氯电位负移238 mV), 使其电位窗变窄; 在HNO₃溶液中没有准电容特性, 而MGE对NO₃⁻离子的还原反应具有极强的电催化能力. 当电介质由酸性变为中性时, 虽然其峰电流密度有所降低, 但电位窗大幅度增宽, 意味着MGE在中性体系中的能量密度比酸性体系会有较大的提高.

关键词: 石墨; 电化学改性; 准电容; 析氯; 硝酸还原

中图分类号: O646

Pseudo-Capacitive and Electrocatalytic Properties of Electrochemically Modified Graphite Electrode in Different Solutions

FAN Xin-Zhuang LU Yong-Hong KONG Xiang-Feng XU Hai-Bo* WANG Jia

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education; College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong Province, P. R. China)

Abstract: A graphite electrode (GE) was electrochemically modified by recurrent galvanic pulses. The pseudo-capacitive behavior in acidic and neutral solutions and the electrocatalytic property in HCl and HNO₃ solutions of the modified graphite electrode (MGE) were evaluated by cyclic voltammetry (CV). We found that the MGE exhibited a considerable pseudo-capacitance (the specific capacitance was high up to 1.730 F·cm⁻²) in H₂SO₄ solution and excellent pseudo-capacitive behavior was obtained in HCl solution as well except for a narrow potential window. This was due to the excellent electrocatalytic activity of the MGE toward the chlorine evolution reaction (the onset potential of chlorine evolution was negatively shifted 238 mV). However, the MGE showed no pseudo-capacitive behavior in HNO₃ solution but did show electrocatalytic activity toward the reduction of nitric acid. Compared with the pseudo-capacitive behavior in acidic solutions, the potential window of the MGE in neutral solution was substantially broadened and its energy density improved greatly eventually even though the corresponding peak current density decreased.

Key Words: Graphite; Electrochemical modification; Pseudo-capacitance; Chlorine evolution; Reduction of nitric acid

1 引言

电化学工程是一门交叉学科, 在化工、冶金、化

学电源、金属腐蚀与保护、电化学加工及分析等工业部门中占有重要的地位, 同时在高新技术领域也有

Received: November 19, 2010; Revised: January 23, 2011; Published on Web: March 11, 2011.

*Corresponding author. Email: xuwangri@163.com; Tel: +86-532-66782510.

The project was supported by the Doctor Foundation of Shandong Province, China (BS2010NJ018) and Special Foundation of Ocean University of China (201022006).

山东省博士基金(BS2010NJ018)和中国海洋大学专项基金(201022006)资助项目

着广泛的应用,如新能源、新材料、微电子技术、生物化学等方面.¹² 电化学工程发展的核心技术之一就是电极材料的合成与制备.³

当前能源问题已经成为制约我国经济可持续发展的重大问题,这为电化学工程的发展带来了重大机遇.例如,作为功率器件的超级电容器,相比传统物理电容器具有更高的能量密度,同时可以实现高速充放电和大功率输出,具有二次电池所不具备的高功率特性.超级电容器的这些优点使其获得了迅猛发展,已成为新能源领域的重要发展方向之一,^{4,5} 而电极材料的制备则是超级电容器的核心技术.超级电容器按材料分类,有活性炭为代表的双电层电容器,有氧化钨和导电聚合物为代表的法拉第准电容器.^{6,7} 近年来,我们制备了电化学改性石墨电极,利用活化石墨电极表面含氧官能团的氧化还原反应,向人们展示了其在准电容器上的巨大潜在应用价值.⁸

氯碱工业一直以来都是电化学工程中的最大应用领域,而其中电极材料的发展历程代表了氯碱工业的发展史.⁹ 研制具有低析氯过电位的电极材料始终是氯碱工业的核心技术之一.以往传统的炭电极几乎被尺寸稳定性阳极(DSA)取代.然而DSA的高成本始终是工业部门的难题,因此发展了一些新型炭材料,例如硼掺杂金刚石,¹⁰ 但其制造成本也不低,还需要继续寻找其它途径.

电化学工程在污水处理方面也有着广泛的应用,利用电化学氧化或还原法可以处理很多种污染物,例如硝酸盐、亚硝酸盐、藻类、重金属离子、有机污染物等.¹¹ 近年来硝酸盐污染已成为饮用水安全所面临的一个重大问题,去除水中硝酸盐除了有物理方法,¹² 生物反硝化¹³ 及化学催化还原法,¹⁴ 还有电化学还原的方法,¹⁰ 这就涉及到选择合适的电极材料.

本文采用之前研制的电化学改性石墨电极(MGE),¹⁵ 针对其在不同的酸性和中性溶液中的CV性能,考察了不同的水溶液对MGE准电容特性的影响.对MGE电催化析氯反应和硝酸根离子还原反应进行了初步分析.

2 实验

2 cm×2 cm×0.08 cm的无孔石墨板(上海弘枫石墨制品有限公司)经1000目砂纸打磨、酒精和蒸馏水冲洗后,放入Flat Cell K0235 (AMETEK Princeton Applied Research, USA)三电极电解池中.其中工

作电极面积为1 cm²,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为10 cm²的铂片.电化学活化及测试均在EG&G PAR Model 2263 (Princeton, USA)上进行.文中所有电势均相对于SCE.

根据前期工作¹⁵中得到的最佳工艺参数,对石墨电极(GE)施加200 mA的阳极电流和-120 mA的阴极电流,活化时间分别为300和100 s,循环6次,得到MGE.然后将MGE分别置于浓度为2.0 mol·L⁻¹的H₂SO₄和4.0 mol·L⁻¹的HCl、HNO₃溶液中,以及均为2.0 mol·L⁻¹的Na₂SO₄、NaCl和NaNO₃盐溶液中,对其进行CV测试,电位窗为MGE在相应介质中的析氢和析氧电位区间.实验中所有试剂均为国产分析纯,所用水为二次蒸馏水.

最后,通过CV测试比较了GE和MGE分别在4.0 mol·L⁻¹ HCl和4.0 mol·L⁻¹ HNO₃溶液中对氯离子氧化和硝酸根还原反应的电催化性能.

3 结果与讨论

标准石墨板表面光滑平整,经电化学改性后表面由大量微小颗粒组成,微粒之间存在孔隙结构,⁸ 这样就显著增加了改性石墨电极材料的比表面积;此外,根据分析⁷发现活化层表面含有大量羟基、羰基和羧基等含氧官能团,它们之间会发生可逆的氧化还原反应,¹⁶ 如下式所示,这也是MGE具有很大的准电容特性的原因.



由于羧基和羟基为酸性官能团,为避免碱性介质与表面含氧基团之间发生中和反应,导致活化层破坏,故选取酸性和中性介质为宜.

3.1 酸性介质中的准电容特性

将MGE分别置于2.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄和4.0 mol·L⁻¹ HCl溶液中进行CV测试,在H₂SO₄溶液中的电位区间为-0.2 - 1.0 V,而盐酸溶液的析氯反应使得其电位区间仅为-0.2 - 0.85 V. CV测试结果如图1所示,图中实线箭头为正扫方向,虚线箭头为反扫方向(后面皆同).

从CV曲线上可以看出, MGE在H₂SO₄和HCl中均具有很大的电流响应, CV曲线的对称好,并且存在一对对称、宽大的氧化还原峰, 这些表明MGE在两种酸性溶液中都具有较好的准电容特性. CV曲线上的氧化还原峰对应表面含氧官能团之间的氧化还原反应,¹⁶ 如式(1)、(2)所示. 在HCl溶液中的氧

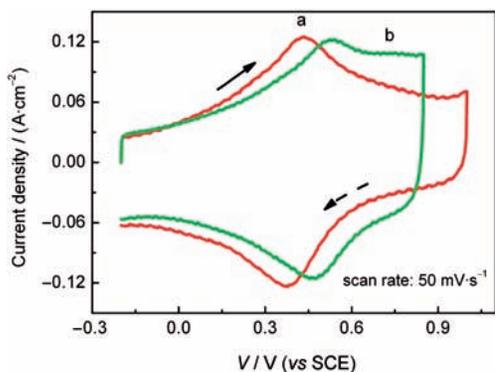


图1 MGE在 $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (a)和 $4.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ (b)溶液中的CV曲线

Fig.1 CV curves of MGE in $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (a) and $4.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ (b) solutions

化还原峰电位相比 H_2SO_4 中的发生正移,这可能是由两种溶液中阴离子吸附能力差异造成的。

图2为MGE在 $4.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 溶液中的CV曲线,电位区间为 $-0.2 - 1.0 \text{ V}$,扫描速率为 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。由于MGE在 $4.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 溶液中的开路电位为 0.842 V ,因此CV测试首先由高电位(1.0 V)向低电位方向进行扫描。当电位扫描到 0.817 V 时,MGE的电流响应开始迅速增大,并且迅速超出仪器量程(最大量程 200 mA),因此CV曲线只是记录了在量程许可范围内处于较高电位区的数据;回扫时在 0.839 V 出现一个氧化峰。上述CV曲线特征表明MGE在 HNO_3 溶液中不具备准电容特性,但其对硝酸根还原反应可能具有很强的催化活性,对此将在后面进行分析。

3.2 中性介质中的准电容特性

将MGE分别置于 $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 、 NaCl 和 NaNO_3 溶液中进行CV测试。由于MGE在不同溶液中的析氢和析氧电位不同,电位区间的选取也存在一定的差异。通过实验确定,MGE在上述溶液中的

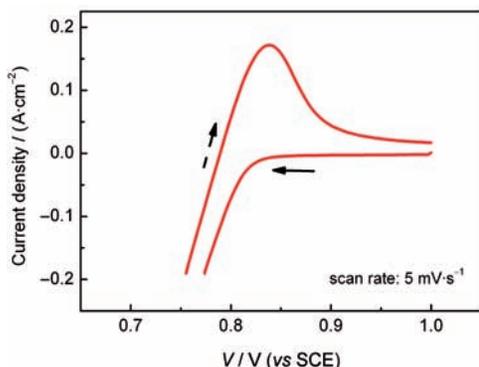


图2 MGE在 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 溶液中的CV曲线
Fig.2 CV curve of MGE in $4.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ solution

电位区间分别为 $-1.0 - 0.9 \text{ V}$ 、 $-1.0 - 0.8 \text{ V}$ 和 $-0.9 - 0.9 \text{ V}$,扫描速率均为 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

从CV曲线(图3)上可以看出,当溶液由酸性变为中性后,MGE的电流响应降低,但其电位窗却大幅度拓宽,同时氧化还原峰电位发生不同程度的负移,偏移的程度与具体的介质有关。总的看来,CV曲线呈现一个近似的矩形,同时左右对称的氧化还原峰也显示其具有较好的准电容特性。由于中性溶液中氢离子和氢氧根离子的浓度都比较小,这使得析氢反应和析氧反应具有较大的过电位,导致MGE在中性溶液中具有比较宽的电位窗口。

此外,CV曲线中氧化还原峰的产生主要是由于反应(1)、(2)的发生,可以看出氢离子的浓度在该反应中具有相当重要的意义。首先,由于羧基和羟基为酸性官能团,它们在中性溶液中会发生部分电离,这意味着活化层中的电活性物质减少,因而导致氧化还原峰电流降低;其次,根据动力学理论,¹⁷氢离子浓度小则对反应(1)、(2)的阻碍较小,氧化反应过电位降低,因而造成氧化峰电位负移。当反向扫描时,氢离子在式(1)、(2)中相当于反应物,氢离子浓度过低则不利于反应的进行,还原反应具有较大的过电位,因而造成还原峰电位负移。

CV测试还可以用来计算MGE的比电容和能量密度。其电容量 C 和能量密度 E 可以通过下式¹⁸⁻²⁰计算得到:

$$C = \frac{q_a + |q_c|}{2\Delta V} \quad (3)$$

$$E = \frac{C \cdot \Delta V^2}{2} \quad (4)$$

其中 q_a 、 q_c 、 ΔV 分别为阳极和阴极扫描中存储的电量以及CV测试的电位窗口。由于实验中MGE的表观

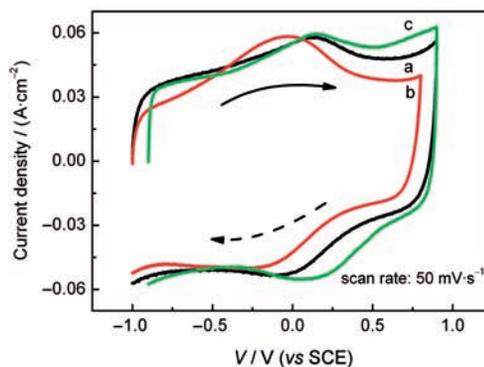


图3 MGE在 $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (a)、 NaCl (b)和 NaNO_3 (c)溶液中的CV曲线

Fig.3 CV curves of MGE in $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (a), NaCl (b), and NaNO_3 (c) solution

表1 MGE 分别在不同溶液中的 CV 性能参数

Table 1 Property parameters of CV for MGE in different solutions

Solution	$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$I_a/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$I_c/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_a/V	E_c/V	$\Delta V/\text{V}$	$C/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E/(\text{J}\cdot\text{cm}^{-2})$
H ₂ SO ₄	2.0	125	-123	0.430	0.374	-0.2-1.0	1.730	1.246
HCl	4.0	123	-116	0.530	0.461	-0.2-0.85	1.481	0.816
Na ₂ SO ₄	2.0	60	-54	0.126	-0.097	-1.0-0.9	0.881	1.589
NaCl	2.0	59	-51	0.036	-0.179	-1.0-0.8	0.776	1.257
NaNO ₃	2.0	61	-56	0.140	0.083	-0.9-0.9	0.939	1.522

I_a and I_c are the current density of oxidation and reduction peaks, respectively; E_a and E_c are the potential of oxidation and reduction peaks, respectively; ΔV is the potential window; C is the apparent area-specific capacitance and E is the the apparent area-specific energy density.

面积为 1 cm^2 , 所以式(3)、(4)得到的电容和能量密度均为表观面积比电容和表观面积比能量密度(后面皆同).

表1为MGE分别在 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 、 Na_2SO_4 、 NaCl 、 NaNO_3 和 $4.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 溶液中的氧化峰电流密度(I_a)、还原峰电流密度(I_c)、氧化峰电位(E_a)、还原峰电位(E_c)、电位窗(ΔV)、表观面积比电容(C)和表观面积比能量密度(E). 由表1可知, MGE在酸性溶液中电流响应较大, 氧化还原峰电位较正, 但电位窗较窄; 而对于中性盐溶液, 氧化还原峰电流较小, 峰电位有所负移, 但其电位窗大幅度拓宽. 正因为如此, 虽然其表观面积比电容远小于酸性溶液的, 但其表观面积比能量密度明显高于酸性溶液的, 因此, MGE作为储能材料, 在酸性溶液和中性溶液中都有广阔的应用前景.

3.3 电化学活化石墨电极对盐酸的电催化作用

图4为GE和MGE在 $4.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 溶液中的CV曲线, 其中扫描区间分别为 $-0.2 - 1.0\text{ V}$ 和 $-0.2 - 1.3\text{ V}$, 扫描速率均为 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 由于受仪器量程限制, 电流响应大于 200 mA 部分数据未记录. 对于MGE来说, CV曲线上除了前面提到的活化

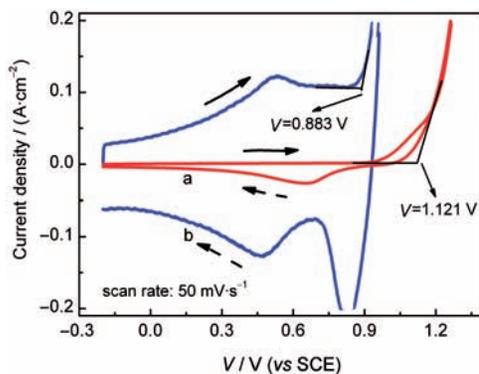


图4 GE (a)和MGE (b)在 $4.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 溶液中的CV曲线

Fig.4 CV curves of GE (a) and MGE (b) in $4.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ solution

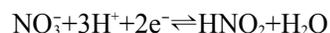
层表面含氧官能团对应的氧化还原峰外, 还出现了析氯氧化峰和一个新的强还原峰(约在 0.797 V), 考虑到氯气可以部分溶解在水溶液中形成以次氯酸为主的产物,²¹ 因此该还原峰很可能对应于次氯酸的还原反应.

对于GE来讲, 其没有准电容特性, 曲线上仅存在与析氯反应有关的氧化还原峰. 析氯氧化反应的起始电位(析氯电位)可以通过在CV曲线上作切线的方法得到, MGE的析氯电位为 0.883 V , 而GE的析氯电位为 1.121 V . MGE相比GE的起始析氯电位负移达 238 mV , 同时MGE上析氯反应的电流响应增大得更快, 说明活化后石墨电极对析氯反应具有更好的电催化活性. 此外, 在阴极扫描时, MGE上的还原峰相比GE上的峰电位更正, 还原峰电流更大, 说明活化后石墨电极对可能存在的次氯酸还原反应也具有非常好的电催化活性.

上述结果表明, 石墨电极电化学改性后不仅比表面积增大有利于增加析氯反应的活性表面积, 而且活化层表面含有的大量含氧活性官能团也以某种形式参与了相应的电化学反应过程, 从而导致更低的析氯氧化电位. 因此, 电化学改性石墨电极有望成为一种新型的析氯电极材料.

3.4 电化学活化石墨电极对硝酸的催化作用

图5为GE和MGE在 $4.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HNO}_3$ 溶液中的CV曲线, 扫描电位区间为 $1.0 - -0.2\text{ V}$, 扫描速率为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 同样由于仪器量程的限制, 只能给出MGE的电流响应小于 200 mA 部分的数据. 从图中可以看到, GE只存在还原峰, 而MGE有一个还原峰和一个氧化峰. 还原峰显然对应于 NO_3^- 的还原反应, 其反应式可能如式(5)、(6).²² 值得注意的是, MGE的 NO_3^- 还原反应起始电位为 0.817 V , 要比其标准电极电位正移 119 mV , 说明石墨电极表面活化层已引起电化学反应机制的改变.



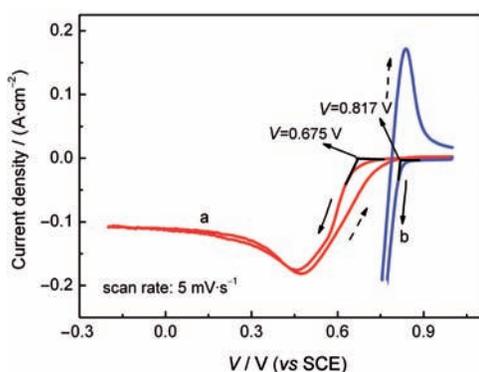
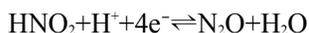


图5 GE (a)和MGE (b)在4 mol·L⁻¹ HNO₃溶液中的CV曲线

Fig.5 CV curves of GE (a) and MGE (b) in 4.0 mol·L⁻¹ HNO₃ solution

$$E^0(\text{vs SCE})=0.698 \text{ V} \quad (5)$$



$$E^0(\text{vs SCE})=1.028 \text{ V} \quad (6)$$

已有文献指出质子化的羧基与游离的NO₃⁻之间会产生较强的氢键作用,²³而电化学改性后的石墨电极表面含有大量的羧基官能团,¹⁶其与游离的NO₃⁻之间通过氢键发生相互作用,从而可能会导致阴极还原反应的活化能降低,使得反应更容易进行。然而未改性的GE表面羧基官能团很少,因此其NO₃⁻还原反应起始电位仅为0.675 V。此外,MGE上NO₃⁻还原反应的电流响应增大速度非常快,相对起始电位只有不到70 mV就达到了仪器的最大量程200 mA;而GE上的增大速度则较为缓慢,在0.460 V还原峰电流达到175 mA。上述现象说明活化后石墨电极对NO₃⁻还原反应具有极强的电催化作用。

在实验中还发现,在NO₃⁻还原反应的初期只有几十毫安电流密度情况下,电极表面几乎没有气泡生成,这验证了反应式(6)的发生。而当电流响应达到上百毫安时,可明显看到表面有少量气泡生成、析出,这表明还有其它还原反应同时发生,根据分析其应为HNO₂的还原反应。²⁴HNO₂的还原产物主要为NO、N₂O和N₂,其中NO和N₂均不溶于水。基于实验现象可以判断还原产物应具有一定的水溶性,因此HNO₂的还原产物应该为N₂O,反应式如(6)。即,NO₃⁻还原生成的HNO₂进一步还原为N₂O,由于其可以溶于水,在反应初期还原电流小,因而不能看到明显的气体生成;但随着还原电流的增大,N₂O生成速度加快,其来不及溶于水而少量析出。令人感兴趣的是,在MGE上还存在一个氧化峰,其峰电位在0.840 V,而在GE上却没有。基于其峰电位和之前对阴极反

应过程的分析,不难得到该氧化峰对应为HNO₂再氧化为NO₃⁻,即反应式(5)的逆反应过程。该阳极氧化峰反过来也进一步验证了之前对阴极反应过程(5)和(6)的分析。

需要指出的是,在之前的硝酸钠实验中并没有发现NO₃⁻的还原反应,因此MGE对NO₃⁻还原反应的电催化作用只适合在酸性条件。

上述结果表明,石墨电极电化学改性后表面含有的大量羧基官能团,其直接参与了NO₃⁻的还原反应过程,产生了极强的电催化作用。因此,电化学改性石墨电极作为一种新型的在酸性条件下的硝酸根还原电极材料是可行的。

4 结论

通过CV测试表明,电化学改性石墨电极在酸性(H₂SO₄和HCl)溶液中具有较大的比电容;而在中性(Na₂SO₄, NaCl和NaNO₃)溶液中具有更宽的电位窗,因而其比能量要比酸性体系的高得多,可以达到1.589 J·cm⁻²。

研究发现,在盐酸溶液中MGE对析氯反应具有很好的电催化活性,导致活化后石墨电极的起始析氯电位负移238 mV;而在硝酸溶液中,MGE对NO₃⁻离子的还原反应具有极强的电催化作用,使其有望成为一种新型的、酸性条件下的析氯和硝酸根还原电极材料。

References

- (1) Richard, C. A.; Richard, D. B. *AICHE J.* **2004**, *50*, 2000.
- (2) Wu, H. H. *Electrochemical engineering fundamentals*; Chemical Industry Press: Beijing, 2008; pp 1–15. [吴辉煌. 电化学工程基础. 北京: 化学工业出版社, 2008: 1–15.]
- (3) Tang, D. *Mater. Sci. Eng.* **1989**, *7*, 42. [唐. 电. 材料科学与工程, **1989**, *7*, 42.]
- (4) Frackowiak, E.; Béguin, F. *Carbon* **2001**, *39*, 937.
- (5) Vix-Guterl, C.; Frackowiak, E.; Jurewicz, K.; Friebe, M.; Parmentier, J.; Béguin, F. *Carbon* **2005**, *43*, 1293.
- (6) McKeown, D. A.; Hagans, P. L.; Carette, L. P. L.; Russell, A. E.; Swider, K. E.; Rolison, D. R. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4825.
- (7) Jude, O. I.; Kirill, L. *J. Power Sources* **2006**, *117*, 267.
- (8) Xu, H. B.; Fan, X. Z.; Lu, Y. H.; Zhong, L.; Kong, X. F.; Wang J. *Carbon* **2010**, *48*, 3300.
- (9) Couper, A. M.; Pletcher, D.; Walsh, F. C. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 837.
- (10) Zhi, J. F.; Guan, B. *Sci. Bull.* **2006**, *51*, 497. [只金芳, 关波. 科学通报, **2006**, *51*, 497.]
- (11) Rajeshwar, K.; Ibanez, J. G.; Swain, G. M. *J. Appl. Electrochem.*

- 1994, 24, 1077.
- (12) Kapoor, A.; Viraraghavan, T. *J. Environ. Eng.* **1997**, 123, 371.
- (13) Wang, X. M.; Cong, E. D.; Luo, W. L.; Wang, J. L. *Sci. China Ser. B* **2008**, 38, 824. [王旭明, 从二丁, 罗文龙, 王建龙. 中国科学 B 辑: 化学, **2008**, 38, 824.]
- (14) Prusse, U.; Vorlop, K. D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 173, 313.
- (15) Fan, X. Z.; Xu, H. B.; Lu, Y. H.; Kong, X. F.; Wang, J. *New Carbon Mater.* **2011**, (Accepted). [范新庄, 徐海波, 芦永红, 孔祥峰, 王 佳. 新型炭材料, **2011**, (已接收).]
- (16) Fan, X. Z.; Lu, Y. H.; Xu, H. B.; Zhong, L.; Kong, X. F.; Wang, J. *Electrochim. Acta* **2010**, (Under review).
- (17) Joos, P.; Serrien, G. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 145, 291.
- (18) Kim, J. H.; Nam, K. W.; Ma, S. B.; Kim, K. B. *Carbon* **2006**, 44, 1963.
- (19) Andrew, B.; Marshall, M. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 7538.
- (20) Tatsuki, H.; Ali, I. N.; Takeo, Y.; Don, N. F.; Satoshi, Y.; Osamu, T.; Hiroaki, H.; Motoo, Y.; Sumio, I.; Kenji, H. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 422.
- (21) Ma, L. Study on the Chemical and Electrochemical Reactions of Oxidizer Containing Chlorine. M.S. Dissertation, Tongji University, Shanghai, 2007. [马 雷, 含氯氧化物的化学及电化学转化[D]. 上海: 同济大学, 2007.]
- (22) Gu, Q. C.; Lou, S. C.; Dai, Q. P.; Huang, B. R.; Li, Q. J. *Chemical Table*. Jiangsu Science & Technology Publishing House: Nanjing, 1979; pp 559–560. [顾庆超, 楼书聪, 戴庆平, 黄炳荣, 李乔钧. 化学用表. 南京: 江苏科技出版社, 1979: 559–560.]
- (23) Xie, Q. F.; Chen, Y. M.; Huang, M. L.; Lin, B. Z. *Acta Chim. Sin.* **2008**, 66, 2107. [解庆范, 陈延民, 黄妙龄, 林碧洲. 化学学报, **2008**, 66, 2107.]
- (24) Sun, D. Z.; Liu, H. T.; Huang, H. P.; Zhu, G. Y. *Chin. J. Anal. Chem.* **2007**, 35, 139. [孙旦子, 刘洪涛, 黄海平, 朱果毅. 分析化学, **2007**, 35, 139.]