

酸性介质中碘离子在铂电极上的电化学氧化行为

高云芳^{*} 于丽丽 芦晴晴 马淳安

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310014)

摘要: 采用循环伏安法研究了酸性介质中碘离子在铂电极上不同电位区间, 不同酸度下的电化学反应行为。结果表明, 当极化电位较低(小于 0.6 V(*vs* Hg/Hg₂SO₄))时, 碘离子在铂电极上发生 $2I^- - 2e \rightarrow I_2$ 电氧化反应, 反应产物通过 $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ 被进一步溶解, 整个反应属于 E-C(electrochemical-chemical)模式。电氧化过程中可以形成碘膜, 其也可以被碘离子溶解。当极化电位升高至 0.6 V(*vs* Hg/Hg₂SO₄)或以上时, 碘离子会直接电氧化为高价态碘化合物, $I + 3H_2O \rightarrow IO_3^- + 6H^+ + 6e$, 而析出的碘膜并不发生再氧化反应; 在电化学还原过程中, 出现了两个还原峰, 分别对应于 I_2 、 I_3^- 的还原反应; 在无碘膜时, 碘离子电氧化过程受溶液中碘离子的液相扩散步骤控制; 碘膜形成后, 主要受碘膜中碘离子的固相扩散控制; 酸度对于碘离子的电化学氧化过程有很大的影响, 其线性极化曲线的起峰电位及电流峰值电位均随酸浓度升高而负移。

关键词: 循环伏安法; 碘膜; 电氧化; 碘离子; 铂电极

中图分类号: O646.5; TQ035

Electrochemical Oxidation Behavior of Iodide on Platinum Electrode in Acid Solution

GAO Yun-Fang^{*} YU Li-Li LU Qing-Qing MA Chun-An

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China)

Abstract: The oxidation behavior of iodide ion on platinum electrode in sulfuric acid media was investigated by the technique of cyclic voltammetry. The electrochemical performance showed that the electrochemical reaction of $2I^- - 2e \rightarrow I_2$ occurred when the potential scanning range lowered than 0.6 V(*vs* Hg/Hg₂SO₄). The obtained cyclic voltammograms were affected by the formation of iodine film and triiodide species. The whole reaction performance is consistent with electrochemical-chemical (E-C) model. Iodine film can be formed during electrochemical oxidation process and dissolved by chemical reaction of $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$. When the electrode was polarized to over 0.6 V(*vs* Hg/Hg₂SO₄), high-valent iodine-containing compounds could be formed by $I^- + 3H_2O \rightarrow IO_3^- + 6H^+ + 6e$, not by iodine which was the product of anodic oxidation. Two reduction peaks occurred during reverse cathodic potential scanning and they could be assigned to the reduction of iodine film and triiodide ion in the solution, respectively. The anodic oxidation of iodide ion is controlled by the liquid-phase diffusion process of iodide ion when there is no iodine film formed on the electrode. However, when iodine film is formed on the electrode, solid-phase diffusion process of iodide ion through the iodine film would become the rate determining step. In addition, the acidity of the solution would affect the process of anodic oxidation of iodide ion seriously. The onset potential and peak potential corresponding to the anodic current in linear sweep voltammetry are shifted to lower direction with the increase of acid concentration.

Key Words: Cyclic voltammetry; Iodine film; Electrochemical oxidation; Iodide ion; Platinum electrode

电化学方法脱除烟气中二氧化硫, 由于其多方面的良好性能受到人们的广泛关注。碘能很好地吸

Received: March 2, 2009; Revised: April 9, 2009; Published on Web: May 14, 2009.

*Corresponding author. Email: gaoyf@zjut.edu.cn; Tel: +86-13396581232

收烟气中的二氧化硫,且 I_2/I^- 具有较低的氧化电位,因此碘作为氧化还原介质进行间接电化学烟气脱硫具有很好的研究价值。20世纪80年代,Struck等^[1,2]将 I_2/I^- 应用于二氧化硫的氧化过程,近年来李晓宣等人^[3]也研究了 I_2/I^- 作为氧化还原介质进行电化学烟气脱硫并制取浓硫酸,作者也对体系进行了较系统的研究,获得了较好的效果。

目前,对碘离子的电化学氧化过程已经开展了较广泛的研究工作,如在不同的电极材料(如铂电极^[4-11]、金电极^[12-15]、修饰膜电极^[16,17]和DSA钉钛阳极^[18]等)上,在不同的介质体系(水溶液^[4-18]和有机溶剂^[19-21])中。基于电化学氧化过程中碘析出反应的重要性,许多学者^[4,7,8]研究了析碘反应(即形成碘膜)电位区域的反应信息,并没有在更宽的电位范围内研究完整的电化学反应行为。另外,文献中就碘离子电氧化过程中碘膜生成的相关分析^[5-8]存在一定的分歧,如文献[5,6]认为碘在电极表面首先沉积为液相形态随后转变为固相晶体形态(碘膜),然后发生溶解反应等一系列化学行为,而文献[7]认为碘膜形成过程中不存在物相的转变,电极表面直接形成碘膜。再者,目前对铂电极上碘离子电氧化过程的速率控制步骤并未作深刻的研究,如文献[8]中只是简要提出碘离子在碘膜存在下的电氧化过程由对流扩散控制。

基于上述情况,本文将在更宽的电位范围内研究碘离子在不同电位区间内所发生的电氧化过程,对碘膜的形成、生长过程以及其中所包含的电化学和化学反应信息进行深入的分析,结合电极过程动力学测试方法,详细阐述碘离子在铂电极上电氧化反应的全貌及其所涉及的碘膜信息,并进一步探讨酸度对电氧化过程的影响,弄清碘离子电氧化过程的速率控制步骤,为电化学法脱除烟气中二氧化硫的技术开发提供相应的理论指导。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

273A恒电位仪(美国EG&G PARC公司),HH-2数显恒温水浴锅(常州国华电器有限公司),SQ-10高精度计量电源(浙江三强科技工业有限公司),电化学测试电解池(自制), Hg/Hg_2SO_4 参比电极(上海康宁电光技术有限公司),铂研究电极($\phi 9\text{ mm}$ 的铂片,封闭于聚四氟乙烯(PTFE)棒),铂辅助电极($35\text{ mm} \times 35\text{ mm}$)。

碘化钾(上海化学试剂总厂)、碘(广东光华化学厂有限公司)、硝酸和硫酸等试剂均为分析纯。所有测试液采用二次去离子水配制。

1.2 实验方法

铂研究电极在测试前进行机械抛光、电化学除油、硝酸浸泡等严格处理,然后置于 $0.5\text{ mol}\cdot L^{-1} H_2SO_4$ 溶液中进行循环伏安测试,检验正常后待用。

循环伏安等电化学测试中采用了三电极体系,其中研究电极和辅助电极均为铂电极,参比电极为 Hg/Hg_2SO_4 电极(其中硫酸浓度为 $1.00\text{ mol}\cdot L^{-1}$);研究电极、参比电极之间用带有鲁金毛细管的盐桥连接。电化学测试前往测试液中通入高纯氮气20 min彻底除氧,测试液温度控制为 $(20\pm2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。文中除特别说明外,所有电位均相对于 Hg/Hg_2SO_4 电极。

2 结果与讨论

2.1 铂电极上碘离子在不同电位范围内的电化学氧化反应特性

2.1.1 碘离子在 $-0.250\text{--}0\text{ V}$ 的电氧化反应特征

$0.05\text{ mol}\cdot L^{-1} KI$ 在 $1.00\text{ mol}\cdot L^{-1} H_2SO_4$ 介质中, $-0.250\text{--}-0.010\text{ V}$ 电位扫描范围内获得的循环伏安(CV)曲线如图1(a)所示。图中可见,电位正向扫描时在 -0.050 V 处出现了氧化肩峰A1,相应地电位反向回扫时在 -0.090 V 处出现了还原峰B1。在CV测试中作同步目视观察发现,当电位处于氧化峰A1对应的电位附近时,光亮的铂电极表面(附近)变成了透明的棕红色溶液。因此可以推断A1氧化峰对应于如下电极反应:



而生成的 I_2 受附近液层中 I^- 的作用,发生如下溶解反应:



据文献[22]报道,式(2)的平衡常数(K)在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时为 $740\text{ L}\cdot mol^{-1}$,正逆向反应均为快速反应。由此可以推知,电氧化反应生成分子态碘将会迅速与附近的碘离子发生如式(2)所示的化学反应而生成 I_3^- 。整个反应对应于E-C(electrochemical-chemical)反应模式。碘离子在电极表面氧化为碘并被进一步溶解转化为 I_3^- 后,在一定的时间内,会有较大部分的 I_3^- 通过扩散途径离开电极表面双电层,因此出现了电位反向回扫过程中还原电流峰减小的现象,如图1(a)所示。

当电位扫描区间较小时,由于电氧化形成碘量

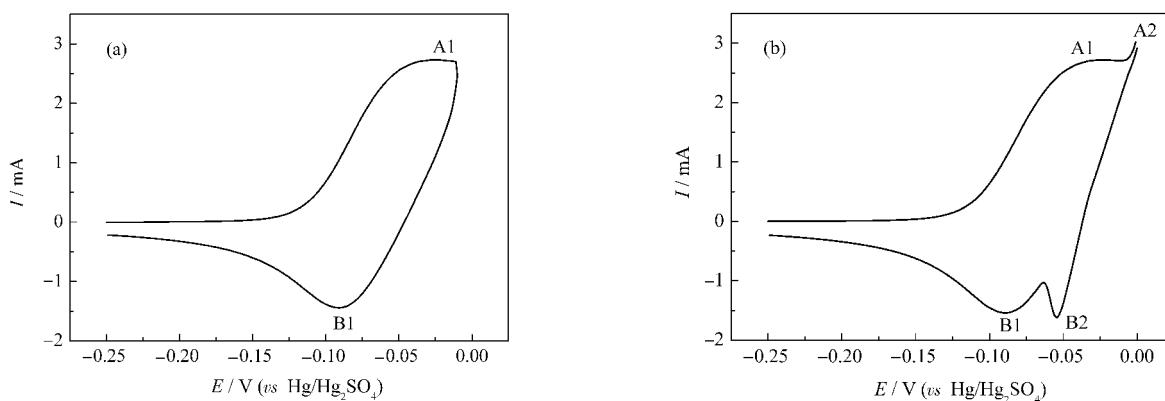
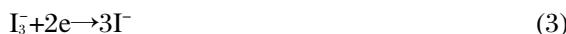


图 1 碘离子在铂电极上的循环伏安(CV)图
Fig.1 Cyclic voltammograms of iodide species on Pt electrode

solution: $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KI} + 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; scan rate: $12.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; potential range: (a) $-0.250 \text{--} -0.010 \text{ V}$, (b) $-0.250 \text{--} 0 \text{ V}$

较少,其基本上都能溶解在附近溶液中形成 I_3^- ,可以推断 CV 图中还原峰 B1 是溶液中 I_3^- 还原反应形成的,对应于式(3)的反应。当正向扫描换向电位稍作延伸,从原来的 -0.010 V 增大到 0 V 时,出现了新的现象,在第一个电流峰后又发生了第二个氧化过程,随后的阴极还原过程中多出了一个新的还原峰 B2,如图 1(b)所示。上述现象可以推断,还原峰 B2 对应于固体碘(碘膜)的还原反应。其依据为:当正向扫描换向电位从原来的 -0.010 V 增大到 0 V 时,电氧化形成的碘除了以溶解为 I_3^- 的形式而分散于溶液中外,还出现了少量固体碘的形式(形成碘膜),所以推断还原峰 B2 对应于式(4)的反应。



2.1.2 碘离子在 $-0.250 \text{--} +0.590 \text{ V}$ 的电氧化反应特征

(1) 当电位扫描范围扩大为 $-0.250 \text{--} +0.190 \text{ V}$ 时, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘离子在 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 介质

中获得的 CV 图见图 2(a)。图中可见氧化半支出现了两个氧化峰(A1、A2),A1 峰的含义与 2.1.1 节的相同,A2 峰的出现对应于碘膜的形成。此时电极表面发生了生成固态碘分子的电氧化反应,如式(5)所示。



当电极表面形成较厚的碘膜后,溶液中的碘离子向电极表面的扩散被严重阻碍,当碘膜完全覆盖电极表面时,电化学反应电流完全由碘膜中碘离子的固相扩散步骤控制,因此 A2 氧化峰后的伏安曲线中电流快速降低。

(2) 当正向扫描换向电位进一步增大至 0.590 V 时,CV 响应如图 2(b)所示,其峰形与图 2(a)基本相同,证明 $0.190\text{--}0.590 \text{ V}$ 电位区间中再没有发生其它氧化反应,只是发生碘膜的缓慢生长。

对比图 2(a)和 2(b)还原半支发现,电位扫描范围增大后,还原峰 B2 显著增大。原因可作如下解释:

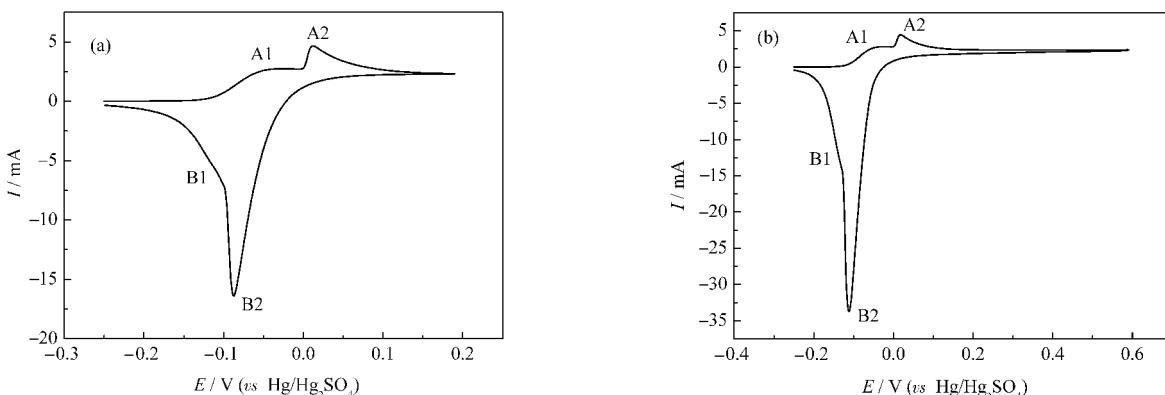


图 2 碘离子在铂电极上的循环伏安图
Fig.2 Cyclic voltammograms of iodide species on Pt electrode

solution: $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KI} + 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; scan rate: $12.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; potential range: (a) $-0.250 \text{--} +0.190 \text{ V}$; (b) $-0.250 \text{--} +0.590 \text{ V}$

电位扫描范围增大后,后期延续的电氧化电量增加了电极表面生成的碘膜量,相应地在随后的电还原过程中导致了B2峰的显著增大,再次证实B2还原峰对应于式(4)反应。

2.1.3 碘离子在-0.250~+0.890 V的电氧化反应特征

0.05 mol·L⁻¹ I⁻在1.00 mol·L⁻¹ H₂SO₄介质中,当电位扫描范围进一步扩大到-0.250~+0.890 V时,获得如图3所示的CV图。由图可发现,氧化半支的A1、A2氧化峰与图2(a)、2(b)重合,但0.600 V后出现了A3新氧化峰。对于该A3新峰,可作如下归属:碘离子穿过碘膜扩散到电极表面,随后发生电氧化反应生成高价态的碘化合物。根据电化学基础数据手册^[23],在较高电位下,碘离子发生的电氧化反应如下:



其中, φ° 为电对在标准态下的平衡电极电位。从式(6)、(7)对应的平衡电位值及A3峰的峰电位值可以推知,其应该对应于式(6)反应。

从理论上分析可知,形成碘酸根离子的反应物料可能有碘离子和碘分子,为了确定确切的反应物料,特设计了如图4所示的CV实验,其中介质选用了1.00 mol·L⁻¹ H₂SO₄+0.05 mol·L⁻¹ KI₃+0.05 mol·L⁻¹ KI溶液。从图4中可见,A3峰的氧化峰电流被大幅度降低了,但铂电极表面确实存在较厚的碘膜,因此可以确证A3氧化峰不可能对应于分子态碘的电氧化反应,而只能由碘离子穿过碘膜发生式(6)的电氧化反应产生。

当电位扫描范围进一步扩大至-0.250~+1.200

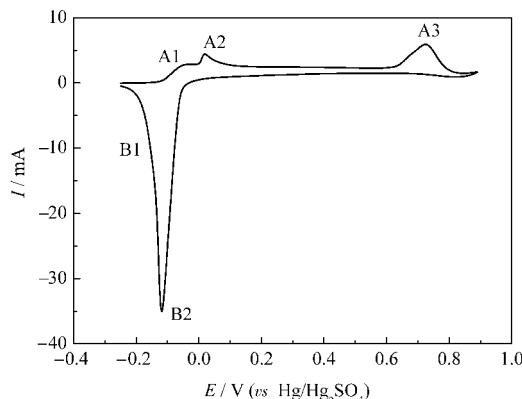


图3 碘离子在铂电极上的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammogram of iodide species on Pt electrode

solution: 0.05 mol·L⁻¹ KI+1.00 mol·L⁻¹ H₂SO₄; scan rate: 12.5 mV·s⁻¹; potential range: -0.250~+0.890 V

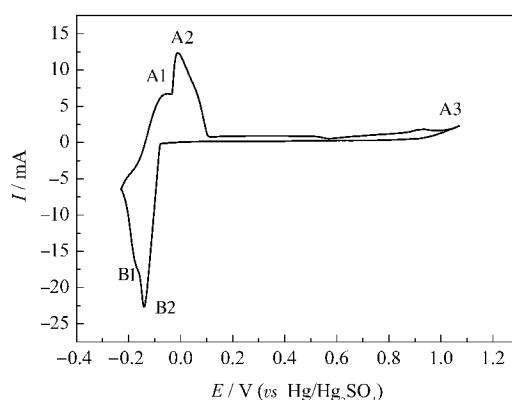


图4 KI-KI₃体系在铂电极上的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammogram of KI-KI₃ system on Pt electrode

solution: 0.05 mol·L⁻¹ KI+0.05 mol·L⁻¹ KI₃+1.00 mol·L⁻¹ H₂SO₄; scan rate: 12.5 mV·s⁻¹; potential range: -0.250~+1.070 V

V时,CV图中出现了明显的析氧反应峰,同时实验中观察到电极表面碘膜仍然存在,且经氧气泡的冲击,碘膜被完整剥离。由此证实高电位区的电氧化过程中分子态碘不可能是反应物料,而反应物料只能是经固相并透过碘膜的碘离子。

2.2 碘离子电氧化过程中的速率控制步骤

由于受成膜反应、溶膜反应的影响,碘离子电氧化过程较为复杂,因此整个电氧化过程的速率控制步骤具有不同的模式。

图5为不同电位扫描速率(v)下测定的0.05 mol·L⁻¹的KI在1.00 mol·L⁻¹的硫酸介质中的CV曲线,在氧化半支,氧化峰A1和A2的峰电流($I_{pa,A1}$ 和 $I_{pa,A2}$)随 v 的增加而增加,但 $I_{pa,A1}$ 和 $I_{pa,A2}$ 与 $v^{1/2}$ 的关系存在较大的差异(如图6所示),其中氧化肩峰A1对应的 $I_{pa,A1}$ 与 $v^{1/2}$ 呈现良好的线性关系(图6曲线a);但对

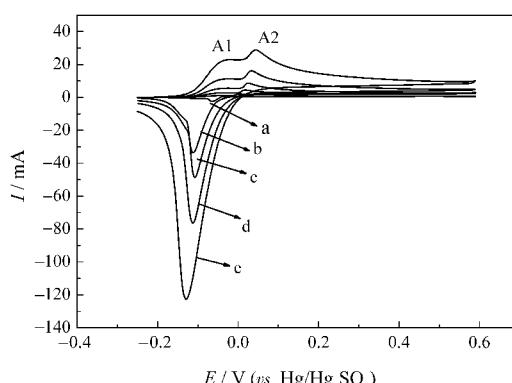


图5 碘离子在铂电极上不同扫描速率下的循环伏安图

Fig.5 Cyclic voltammograms of iodide species on Pt electrode at different scan rates (v)

solution: 0.05 mol·L⁻¹ KI+1.00 mol·L⁻¹ H₂SO₄; potential range: -0.250~+0.190 V; v /(mV·s⁻¹): (a) 2, (b) 12.5, (c) 50, (d) 200, (e) 800

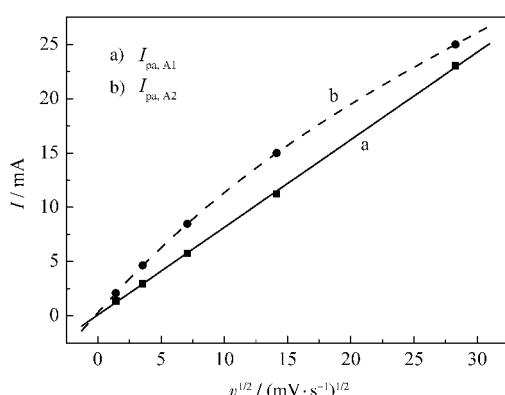
图 6 图 5 中阳极峰电流与 $v^{1/2}$ 的关系

Fig.6 Relation of anodic peak currents vs the square root of the potential scan rates in Fig.5

应于碘膜生成的氧化峰(A2)的 $I_{pa,A2}$ 与 $v^{1/2}$ 并没有呈现线性关系(图 6 曲线 b), 该曲线的一次导数逐渐减小。上述结果表明, 无碘膜形成时, 电氧化过程受溶液中的碘离子向电极表面的扩散控制。而当有碘膜形成后, 电氧化过程主要受碘离子在碘膜中的固相扩散控制。

2.3 酸度对碘离子电化学氧化过程的影响

研究介质配制为含 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KI 的酸性溶液, 其中硫酸的浓度依次为 0.05 、 0.50 、 1.00 、 2.00 、 $5.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 进行了正向线性电位扫描(LSV)测试, 结果见图 7。

由图 7 可见, 酸度对碘离子的电氧化行为有很大的影响。随着酸度的升高, 起峰电位及电流峰值电

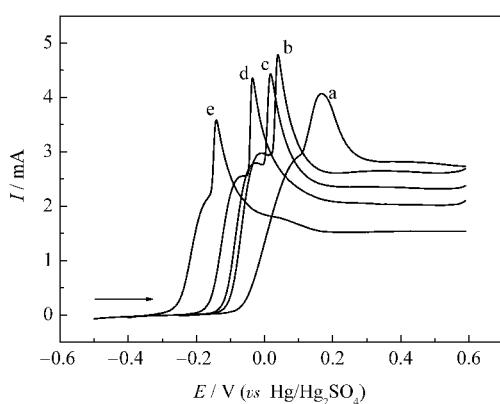


图 7 碘离子在 Pt 电极上不同酸度下电氧化的线性电位扫描曲线图

Fig.7 Linear sweep voltammograms of iodide species oxidation on Pt electrode at different acidities solutions: $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KI, (a) $+0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , (b) $+0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , (c) $+1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , (d) $+2.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , (e) $+5.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 ; potential range: -0.250 – $+0.590 \text{ V}$; scan rate: $12.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 表 1 铂电极在不同酸度的 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KI 溶液中的开路电位Table 1 Open-circuit potential of Pt electrode system in $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KI solution with different acidities

Test number	$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Open-circuit potential (V)	Remark
1	0.05	-0.072	Fig.7a
2	0.50	-0.108	Fig.7b
3	1.00	-0.122	Fig.7c
4	2.00	-0.185	Fig.7d
5	5.00	-0.253	Fig.7e

位均出现了明显的负移, 此现象文献[16]也已发现, 但其中的原因未能解释清楚。本文根据电化学基本理论^[24], 结合前述相关研究结果, 提出如下初步解释。

当电解液为酸性溶液时, 其中的 H_3O^+ 将分布于电极表面双电层中, 铂电极表面及双电层组成的体系保持电中性。在含碘离子的介质中, 铂电极表面存在较强的碘离子的特性吸附现象^[25], 当 H_3O^+ 浓度高时, 进入双电层内的质子数增多, 为了平衡掉多余的正电荷, 则双电层中碘离子相应增多。因此对于相同碘离子浓度的介质来说, 不同的酸浓度将导致电极表面吸附态碘离子浓度的不同, 即较高的酸浓度对应较高的吸附态碘离子浓度, 反之亦然。

根据电极体系的能斯特方程^[26](式(8))可知, 当电极表面碘离子浓度增大时, 平衡电极电位(φ_e)将减小, 而当碘离子浓度减小时, 平衡电极电位则升高。

$$\varphi_e = \varphi_e^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{I}_2}}{a_{\text{I}^-}^2} \right) \quad (8)$$

式中, a 为活度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); F 为法拉第常数($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$); R 为气体常数($8.315 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T 为热力学温度。

上述有关该电极体系平衡电极电位的分析已经获得了相应的实验证明, 具体数据如表 1 所示。由上面分析可知, 电解液中酸浓度的高低, 对应于不同的平衡(开路)电位。因此, 当该电极体系经历电化学阳极极化时, 无论在弱极化区还是在强极化区, 均会呈现出不同的电化学响应行为。高浓度酸液中, φ_e 最低, 即最易被电氧化, 出现了图 7 曲线 e 的情形。类似地, 在最低浓度的酸液中, φ_e 最高, 即最难被电氧化, 因此出现了图 7 曲线 a 的情形。上述分析较好地解释了图 7 中 5 条线性电位扫描曲线对应的起峰电位及电流峰值电位随酸浓度升高而出现负移的现象。再者, 当酸浓度较低时, 由于受稀溶液中“ ψ_1 效应”^[25]的影响, 也会使电氧化响应曲线发生改变。

3 结 论

酸性介质中, 碘离子在铂电极上的电化学氧化行为较为复杂, 具有如下特征.

(1) 当极化电位较低(小于 0.6 V)时, 碘离子在铂电极上发生 $2I^- - 2e \rightarrow I_2$ 电氧化反应, 反应产物通过 $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ 被进一步溶解, 整个反应属于 E-C 模式. 电氧化过程中可以形成碘膜, 其也可以被碘离子溶解. 当极化电位升至 0.6 V 或以上时, 碘离子会穿过碘膜, 直接电氧化为含碘高价态化合物, 而析出的碘(膜)并不发生再氧化反应.

(2) 在无碘膜时, 碘离子电氧化过程受溶液中碘离子的液相扩散步骤控制; 碘膜形成后, 主要受碘膜中碘离子的固相扩散控制.

(3) 介质酸浓度对碘离子的电氧化过程影响很大, 其线性极化曲线的起峰电位及电流峰值电位均随酸浓度升高而负移.

References

- 1 Struck, B. D.; Junginger, R.; Boltersdorf, D.; Gehrmann, J. *Int. J. Hydrogen Energy*, **1980**, *5*: 487
- 2 Struck, B. D.; Junginger, R.; Neumeister, H.; Dujka, B. *Int. J. Hydrogen Energy*, **1982**, *7*: 43
- 3 Li, X. X.; Ju, M. *Chin. J. Environ. Eng.*, **2000**, *18*(3): 30
[李晓宣, 居 明. 环境工程, **2000**, *18*: 30]
- 4 Swathirajan, S.; Bruckenstein, S. *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, *143*: 167
- 5 Gokhshtein, A. Y. *Electrokhimiya*, **1965**, *1*: 1052
- 6 Gokhshtein, A. Y. *Electrokhimiya*, **1967**, *3*: 32
- 7 Bejerano, T.; Gileadi, E. *J. Electroanal. Chem.*, **1977**, *82*: 209
- 8 Bejerano, T.; Gileadi, E. *J. Electrochem. Soc.*, **1977**, *124*: 1720
- 9 Toren, E. C.; Driscoll, C. P. *Anal. Chem.*, **1966**, *38*: 872
- 10 Liao, X. Y. *Acta Chim. Sin.*, **1986**, *44*: 65 [廖晓垣. 化学学报, **1986**, *44*: 652]
- 11 Liao, X. Y.; Tanno, K.; Kurosawa, F. *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *239*: 149
- 12 Ma, L.; Vitt, J. E. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, *146*: 4152
- 13 Vitt, J. E.; Ma, L.; Johnson, D. C. *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, *492*: 70
- 14 Qi, P. H.; Hiskey, J. B. *Hydrometallurgy*, **1993**, *32*: 161
- 15 Qi, P. H.; Hiskey, J. B. *Hydrometallurgy*, **1991**, *27*: 47
- 16 Tang, H.; Kitani, A.; Shiotani, M. *J. Appl. Electrochem.*, **1996**, *26*: 45
- 17 Simonet, J.; Peters, D. G. *Electrochim. Commun.*, **2000**, *2*: 325
- 18 Grgur, B. N.; Gvozdenovic, M. M.; Stevanovic, J. S.; Jugovic, B. N.; Trisovic, L. T. *Chem. Eng. J.*, **2006**, *124*: 47
- 19 Verhoef, J. C.; Barendrecht, E. *Electrochim. Acta*, **1978**, *23*: 433
- 20 Nigretto, J. M.; Jozefowicz, M. *Electrochim. Acta*, **1974**, *19*: 809
- 21 Nematollahi, D.; Hesari, M. *Microchem. J.*, **2001**, *70*: 7
- 22 Sillen, L. G.; Martell, A. E. Stability constants of metal-ion complexes. London: Spec. Publ., 1964: 330, 343–344
- 23 Zhu, Y. B.; Shen, Z. C.; Zhang, C. F.; Huang, D. P.; Yu, Z. X.; Gong, H. Z. Handbook of electrochemical data. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1985: 221–222 [朱元保, 沈子琛, 张传福, 黄德培, 于振新, 龚洪钟. 电化学数据手册. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1985: 221–222]
- 24 Bard, A. J.; Faulkner, L. R. Electrochemical methods. Trans. Gu, L. Y.; Lü, M. X.; Song, S. Z.; Xu, C. C. Beijing: Chemical Industry Press, 1986: 557–616 [电化学方法. 谷林瑛, 吕鸣祥, 宋诗哲, 许淳淳译. 北京: 化学工业出版社, 1986: 557–616]
- 25 Cha, Q. X. An introduction to electrode kinetics. Beijing: Science Press, 2002: 41–44, 143–149 [查全性. 电极过程动力学导论. 北京: 科学出版社, 2002: 41–44, 143–149]
- 26 Chen, Y. X. Electrolysis works. Tianjin: Tianjin Science and Technology Press, 1993: 12 [陈延禧. 电解工程. 天津: 天津科学技术出版社, 1993: 12]