

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

顺、反丁烯二酸在铅电极上的电还原特性

邵 恒 甘永平 黄 辉 张文魁*

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310032)

摘要: 采用循环伏安、计时电量及电化学阻抗等方法, 研究了顺、反丁烯二酸在铅电极上的电化学还原行为, 获取了传递系数、表观活化能和扩散系数等动力学参数, 并讨论了电化学还原机理. 结果表明, 顺、反丁烯二酸在铅电极上的电还原过程均为二电子不可逆反应, 扩散过程是速率控制步骤; 反丁烯二酸(FA)的还原电位要比顺丁烯二酸(MA)高约 0.1 V, 较顺丁烯二酸难还原; 0.04 mol·L⁻¹ 顺、反丁烯二酸在 0.1 mol·L⁻¹ 硫酸介质中的扩散系数分别为 7.96×10⁻⁶ 和 6.72×10⁻⁶ cm²·s⁻¹. 电化学阻抗研究表明, 在铅电极上顺丁烯二酸较反丁烯二酸有更好的反应活性, 在较低偏置电压下 FA 和 MA 的电化学还原过程受电子转移控制, 随着偏置电压的增加, 逐渐转变为扩散控制. 顺丁烯二酸和反顺丁烯二酸的不同空间结构, 使顺、反丁烯二酸在铅电极表面电还原行为存在差异.

关键词: 顺丁烯二酸; 反丁烯二酸; 电化学行为; 扩散

中图分类号: O646

Electrochemical Reduction Behaviors of Maleic Acid and Fumaric Acid at Lead Electrode

SHAO Heng GAN Yong-Ping HUANG Hui ZHANG Wen-Kui*

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China)

Abstract: Electrochemical reduction characteristics of fumaric acid (FA) and maleic acid (MA) at lead electrode were investigated by voltammetry, chronocoulometry, and electrochemical impedance spectrum (EIS). The corresponding transfer coefficients, apparent energies of activation, and diffusion coefficients were calculated and the mechanism of electrochemical reduction were discussed. The experimental results showed that the electrochemical reduction of FA and MA was two-electron irreversible reaction, in which the diffusion process was the rate-determined step. The reductive potential of FA at lead was about 0.1 V higher than that of MA, indicating that FA is more difficult to be electroreduced. The corresponding diffusion coefficients for 0.04 mol·L⁻¹ FA and MA in 0.1 mol·L⁻¹ sulphuric acid solution were 7.96×10⁻⁶ and 6.72×10⁻⁶ cm²·s⁻¹, respectively. The EIS results showed that charge transfer was the rate-determined step in the electroreduction processes of FA and MA at Pb electrode under low DC bias. As increase in bias potential, the diffusion process became the rate-determined step gradually. The difference in the electroreduction characteristics of FA and MA at Pb electrode was due to their different three-dimensional structure.

Key Words: Maleic acid; Fumaric acid; Electrochemical behaviour; Diffusion

丁二酸(C₄H₆O₄)是动物和植物组织的组成部分, 能从啤酒、糖、蜂蜜、肉类、禽蛋、酶、水果和尿中提取出来^[1]. 作为一种重要的化工原料, 被广泛应用于食品、医药、农业、涂料、染料、塑料、橡胶、照相化学品、表面活性剂、润滑油等众多行业^[2], 产品需求量大,

据统计, 目前我国丁二酸及其下游产品的年需求量达到 5 万吨^[3], 且逐年递增. 丁二酸的制备方法主要有催化加氢法、生物发酵法和电解还原法. 催化加氢法^[4]要求高温高压, 对设备和操作要求高, 生产成本高. 生物发酵法^[5-7]是采用不同碳源, 利用细菌等微

Received: December 5, 2007; Revised: March 21, 2008; Published on Web: May 26, 2008.

*Corresponding author. Email: chem@zjut.edu.cn; Tel: +86571-88320394

生物发酵制得丁二酸,但所得的丁二酸浓度低,废水量大,尚未实现大规模工业化生产.电解还原法是目前丁二酸主要的工业生产方法,以顺丁烯二酸酐或顺丁烯二酸(MA)为原料电解还原制备丁二酸^[1,8-11],具有反应条件温和、容易控制、收率高、产品纯度高和污染少等特点,收率可以达到95%,电流效率达到99%.

文献研究表明^[9],在酸性介质中顺丁烯二酸(MA)可以很容易地转化为异构体反丁烯二酸(FA),尤其是在溶液温度较高的情况下,转化速度加快.我们在电化学合成丁二酸工业化过程中发现,在50~60℃的电化学合成条件下,MA会少量转化为FA,可能由于FA溶解度小或FA在电极上的反应同MA在电极上的反应行为存在差异,产品丁二酸往往带有FA成分,影响产品质量,尤其是作为聚丁二酸二丁酯(PBS)的原料时会影响其聚合反应过程.以前的研究表明^[9],FA同样可以通过电化学还原转化成丁二酸,但对FA和MA在电极表面的电化学还原行为和动力学差异,则未见文献报道.因此本文采用Pb电极为阴极,研究了顺、反丁烯二酸的电还原特性和反应机理,为电合成丁二酸工业化生产提供有价值的理论参考.

1 实验

1.1 仪器和药品

电化学工作站 CHI650b(上海辰华仪器公司),工作电极为自加工的工业用铅电极(浙江三门金属材料有限公司,主要成份为Pb和Sb),电极面积为0.14 cm²,对电极为大面积Pt电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE).顺丁烯二酸(上海试剂三厂)、反丁烯二酸(国药集团化学试剂有限公司)均为化学纯,硫酸(衢州巨化有限公司)为分析纯.

1.2 电化学测试

以0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄为电解液,分别加入顺、反丁烯二酸在无隔膜三电极体系中测试,每次测试前电极用金相砂纸打磨成镜面,电极置于体系中稳定5 min后开始测试,采用循环伏安、线性扫描、计时电量法和电化学阻抗研究电还原特性,并计算动力学参数.除研究不同温度时,其余体系温度均为30℃.

2 结果与讨论

2.1 铅电极上顺、反丁烯二酸的循环伏安行为

图1为0.04 mol·L⁻¹顺丁烯二酸和0.04 mol·L⁻¹

反丁烯二酸在铅电极上的循环伏安图,电解液为0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液.如图1所示,空白溶液中,除了从-1.0 V左右开始析氢峰外,无任何反应峰,加入MA或FA后均有一个明显的还原峰,还原峰电位分别为-0.8和-0.9 V,FA的还原峰电位值比MA高0.1 V左右,且MA的还原峰电流要高于FA的还原峰电流,表明MA在铅电极上更容易被电化学还原.观察MA和FA的反向扫描曲线,均没有出现相对的氧化峰,说明顺、反丁烯二酸在铅电极上的电还原反应是不可逆反应.

2.2 铅电极上顺、反丁烯二酸的线性扫描研究

2.2.1 不同扫描速率

图2(a)和图3(a)分别为0.04 mol·L⁻¹ FA和MA在不同扫描速率 v 下的线性扫描曲线,随着扫描速率的增加,顺、反丁烯二酸均表现出峰电流增加,峰电位负移.取不同扫描速率下峰电流密度 j_p 与扫描速率的平方根作图并拟合(如图2(b)、图3(b)),峰电流密度与扫描速率平方根呈线性关系,说明顺、反丁烯二酸在电极界面的电还原反应由顺、反丁烯二酸向电极/溶液界面的扩散控制.依据循环伏安理论^[13],所观察到的扩散控制仅能应用在电位等于峰电位或者比峰电位更负的区域($E \leq E_p$):而在电位比峰电位更正的区域,反应可能受扩散和电子转移混合控制或者是电子转移控制.

不可逆体系的峰电位存在如下表达式^[14]:

$$|E_p - E_{p/2}| = 1.875RT / (F\alpha n_\alpha) \quad (1)$$

其中, $E_{p/2}$ 表示对应峰电流一半值时的电位, α 为传递系数, n_α 为速率控制步骤的反应电子数.计算不同扫速下的 αn_α ,并取平均值,得到FA: $\alpha n_\alpha = 0.334$;

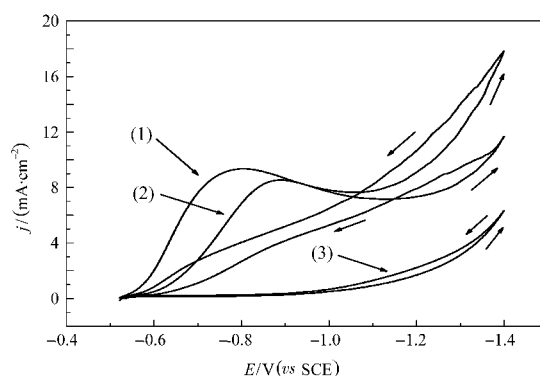


图1 顺或反丁烯二酸在Pb电极上的循环伏安行为
Fig.1 Cyclic voltammetric behaviours of MA or FA at lead electrode

scan rate: 50 mV·s⁻¹; (1) 0.04 mol·L⁻¹ MA + 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄; (2) 0.04 mol·L⁻¹ FA + 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄; (3) 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄

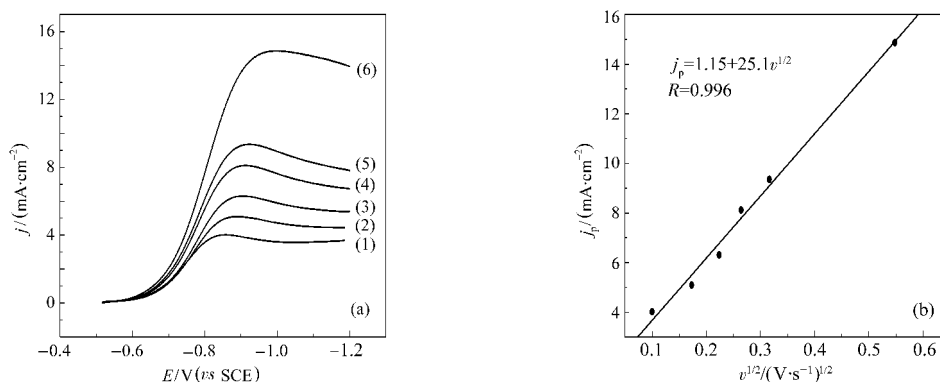


图2 (a)反丁烯二酸在不同扫描速率下的线性扫描曲线(LSV)和(b)不同扫描速率下 $j_p-v^{1/2}$ 关系
Fig.2 (a) Linear sweep voltammogram (LSV) of FA on lead electrode at various scan rates and (b) dependence of $j_p-v^{1/2}$

solution: $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FA + $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 ; scan rate ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$): (1) 10, (2) 30, (3) 50, (4) 70, (5) 100, (6) 300

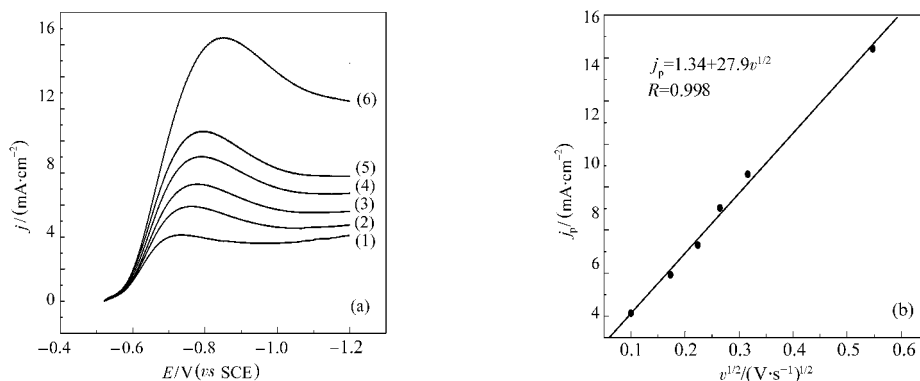


图3 (a)顺丁烯二酸在不同扫描速率下的线性扫描曲线(LSV)和(b)不同扫描速率下 $j_p-v^{1/2}$ 关系
Fig.3 (a) Linear sweep voltammogram (LSV) of MA at lead electrode at various scan rates and (b) dependence of $j_p-v^{1/2}$

solution: $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MA + $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 ; scan rate ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$): (1) 10, (2) 30, (3) 50, (4) 70, (5) 100, (6) 300

MA: $\alpha n_\alpha = 0.360$. 许多文献研究表明, 顺丁烯二酸的电还原是2电子、不可逆、受扩散控制的反应^[1], 反丁烯二酸是顺丁烯二酸的同分异构体, 其还原也是双键上加氢, 故我们假设顺、反丁烯二酸的 n_α 均为2.

由此计算出FA的 $\alpha = 0.167$, MA的 $\alpha = 0.180$. 比较看出, 反丁烯二酸的传递系数要小于顺丁烯二酸, 但都小于0.5, 说明顺、反丁烯二酸的电还原在电极表面皆遵循电子转移机理, 表现为碳碳双键的断裂, 而不

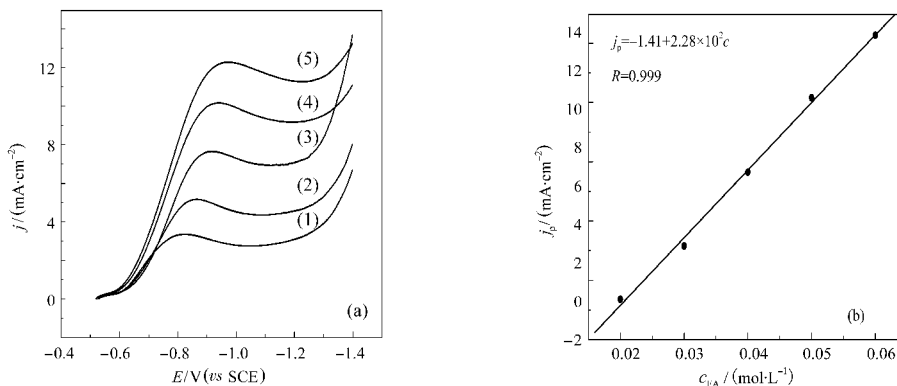


图4 (a)不同浓度反丁烯二酸的线性扫描曲线和(b)峰电流和浓度关系
Fig.4 (a) Linear sweep voltammogram of FA at Pb electrode in solutions with different FA concentrations and (b) dependence of j_p vs c_{FA}

scan rate: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; H_2SO_4 concentration: $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; FA concentration ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$): (1) 0.02, (2) 0.03, (3) 0.04, (4) 0.05, (5) 0.06

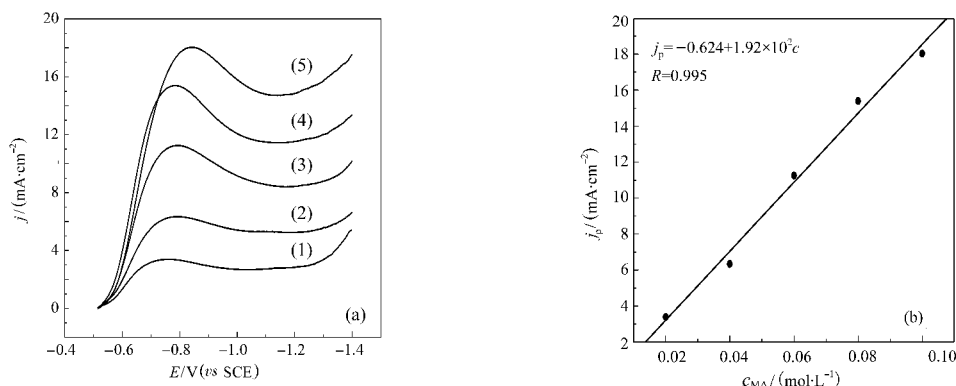


图5 (a) 不同浓度顺丁烯二酸的线性扫描曲线和(b)峰电流和浓度关系

Fig.5 (a) Linear sweep voltammogram of MA solution with different concentrations and (b) dependence of j_p vs c_{MA} scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; H_2SO_4 concentration: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; MA concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (1) 0.02, (2) 0.03, (3) 0.04, (4) 0.05, (5) 0.06

是活性氢离子的反应或者氢离子的吸附反应机理^[1].

2.2.2 不同 MA 和 FA 浓度

图 4(a)和图 5(a)为不同浓度的顺、反丁烯二酸在铅电极上的线性扫描曲线. 如图所示, 随着顺、反丁烯二酸浓度的增加, 还原电流增大, 峰形越尖锐. 取不同浓度下峰电流密度与浓度作图(如图4(b)、图5(b)), 峰电流与浓度呈现良好的线性关系, 证明电还原反应受扩散控制, 反应物浓度增大, 反应电流增大. 进一步对顺、反丁烯二酸的峰电流密度和浓度分别取对数然后作图, 线性拟合得到斜率分别为 1.08 和 1.21, 近似为 1, 表明顺、反丁烯二酸的电化学反应的表观反应级数均为 1, 顺、反丁烯二酸的电化学反应均属于 E 机理^[15].

2.2.3 不同温度

图 6(a)和图 7(a)为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 顺、反丁烯二酸在不同温度下峰电流的变化. 随着温度升高, 反应速率增大, 峰电流均增大, 但是两者的变化趋势则明显

不同. 反丁烯二酸随温度升高呈现弧状上升趋势, 高温处峰电流增幅变小, 趋于一个平台; 顺丁烯二酸在低温处峰电流与温度呈线性关系, 但是斜率较小, 增长幅度小, 从 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始, 峰电流呈现斜率较大的线性增长, 到 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 峰电流有所回落. 单就温度角度考虑, 反丁烯二酸电还原 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右温度为宜, 顺丁烯二酸电还原则 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右最好.

表观活化能 E_a 是评价电极表面电化学反应难易程度的一个重要参数, 可以通过下式来计算^[16]:

$$\partial \lg j_p / \partial (1/T)_{E,c} = -E_a / (2.3R) \quad (2)$$

其中 E 表示电位, c 表示体系反应物浓度. 取峰电流对数对温度的倒数作图(图 6(b)、图 7(b)), 线性拟合, 求出顺、反丁烯二酸电还原反应的表观活化能分别为 22.4 和 $63.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反丁烯二酸反应所需的表观活化能明显大于顺丁烯二酸, 说明在电极表面顺丁烯二酸更容易被还原.

2.3 扩散系数

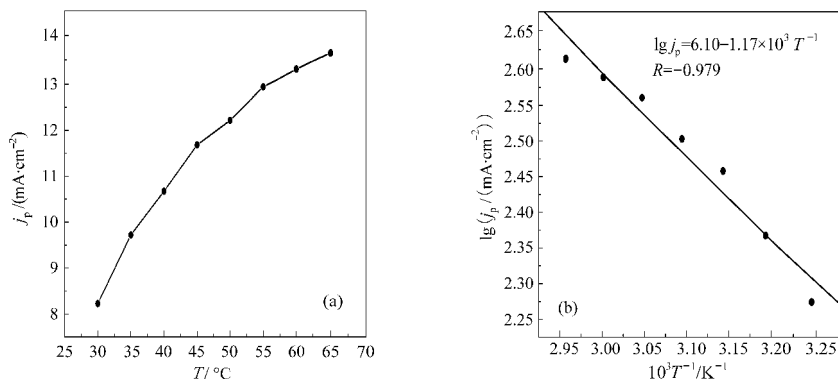


图6 (a) 反丁烯二酸不同温度下的 LSV 峰电流变化和(b) $\lg j_p - T^{-1}$ 关系

Fig.6 (a) Peak current density obtained from LSV recorded on lead electrode at different temperatures and (b) dependence of $\lg j_p$ vs T^{-1}

solution: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FA}$; scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

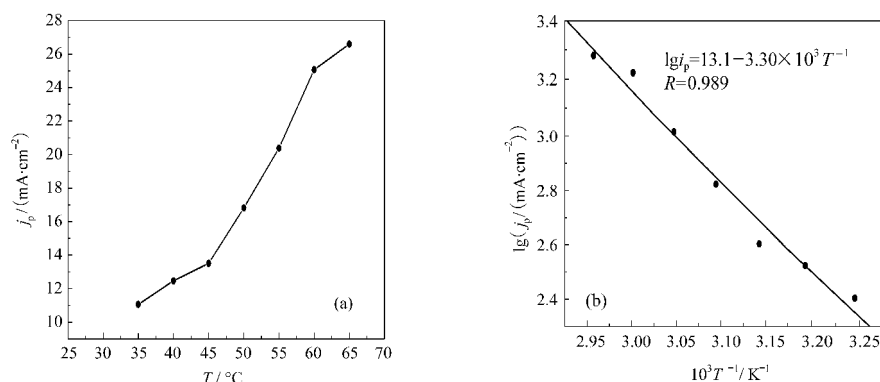


图 7 (a) 顺丁烯二酸不同温度下的 LSV 峰电流变化和 (b) $\lg j_p - T^{-1}$ 关系

Fig.7 (a) Peak current density obtained from LSV recorded on lead electrode at different temperatures and (b) Dependence of $\lg j_p$ vs T^{-1}

solution: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MA}$; scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

对于扩散控制的电化学反应, 扩散系数是最重要的电化学参数, 采用计时电量法计算扩散系数 D , 如图8为施加阶跃电位后, 电量 Q 对时间平方根的关系曲线, 在 1 s 左右后曲线, Q 对 $t^{1/2}$ 呈现明显的线性关系, 正是扩散控制的表现, 对线性部分拟合, 求出斜率, 再利用 Cottrell 方程^[17]:

$$Q = 2nFAc^*(Dt/\pi)^{1/2} + Q_d + nFAG_s \quad (3)$$

其中, n 是反应电子数, F 是法拉第常数, A 是电极面积, c^* 是反应物浓度, Q_d 是双层电容电量, G_s 是表面剩余度。

根据公式(3), 可计算出顺、反丁烯二酸的扩散系数分别为 7.96×10^{-6} 和 $6.72 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 两个值在同一个数量级, 但反丁烯二酸的要小些。

2.4 交流阻抗谱

采用交流阻抗研究顺、反丁烯二酸电极/溶液界

面的电化学过程和反应的机理, 扫描频率范围为 $100 \text{ kHz} - 10 \text{ mHz}$. 如图 9 为在开路电压和不同偏置电压 ($-0.1 - -0.3 \text{ V}$) 下顺、反丁烯二酸的交流阻抗图. 阻抗谱图以 Nyquist 图形式表示, 半圆直径大小反应了电极表面表观反应速率的大小. 偏置电位为零, 即在开路电位 (约 -0.5 V vs SCE) 时, MA 和 FA 的阻抗图均呈现一个反应半圆, 说明反应速率受电子转移控制, MA 的半圆直径明显小于 FA, 显示出较 FA 更快的反应速率和较高的反应活性. 偏置电位为 -0.1 V 时, MA 半圆的直径比 FA 更小; 到了 -0.2 V , FA 仍为一个半圆而 MA 则在半圆之后出现一条典型的 Warburg 直线, 是扩散控制反应的标志, MA 的半圆直径小于 FA; -0.3 V 下, FA 和 MA 的半圆直径相近, 且都在半圆之后出现代表扩散控制的 Warburg 阻抗直线. 单从 FA 或 MA 来看, 随着偏压

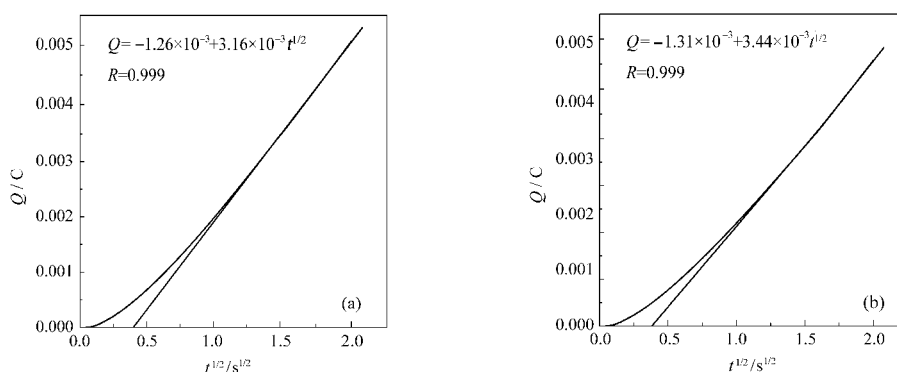


图 8 典型 Cottrell 曲线 $Q - t^{1/2}$

Fig.8 Typical Cottrell plots of charge Q versus $t^{1/2}$

(a) FA, potential steps from -0.522 to -0.880 V , solution: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FA}$; (b) MA, potential steps from -0.513 to -0.800 V ; solution: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MA}$

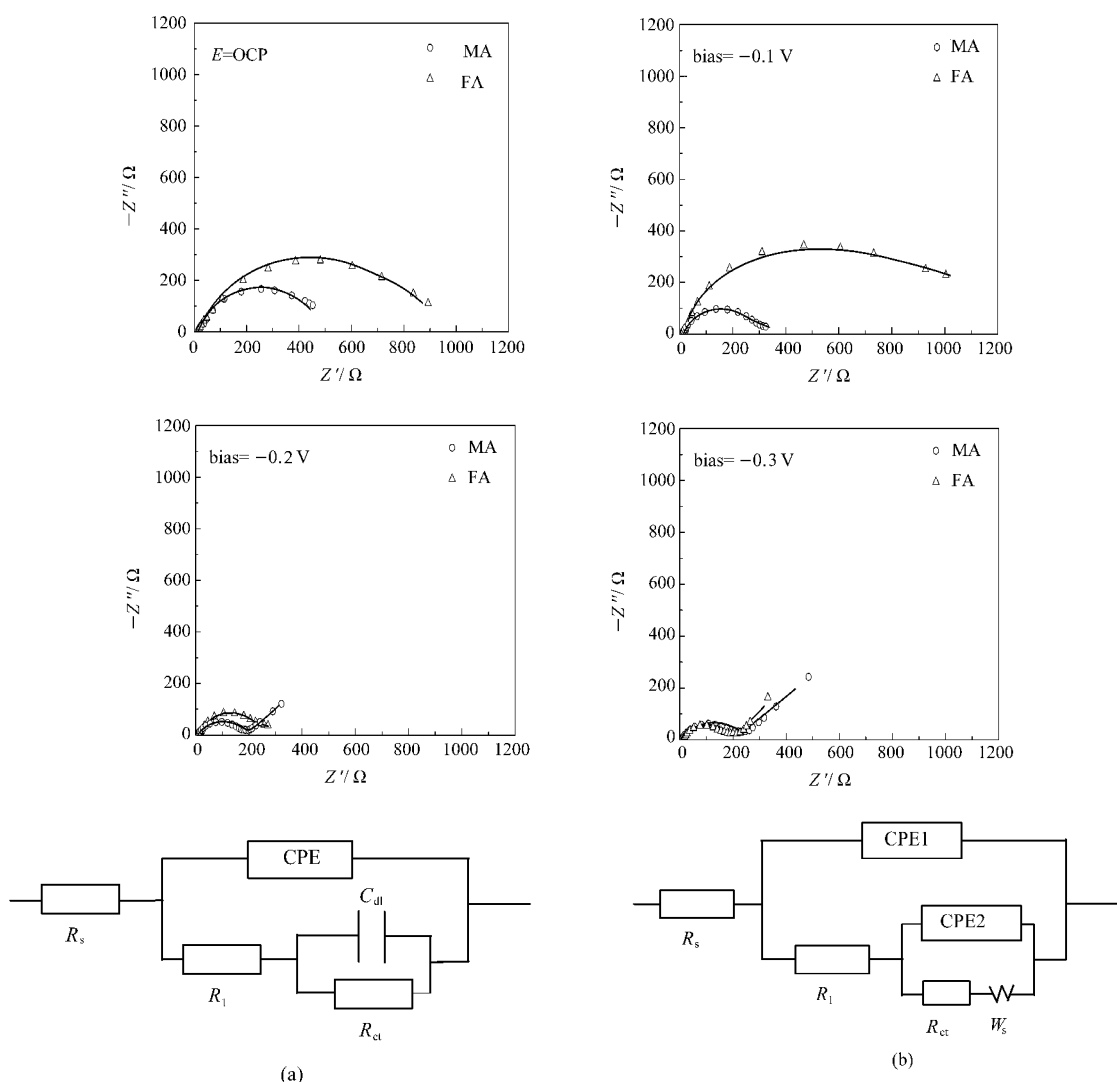


图9 不同电压下的顺、反丁烯二酸在铅电极上的交流阻抗曲线
Fig.9 Nyquist plots of lead electrode at different potentials

solution: (Δ) $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FA+ $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 and (\circ) $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MA+ $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 ; the solid lines are the simulated spectra obtained using the equivalent electrical circuit models (a) and (b) under the Nyquist plots.

的负向增大, 阻抗圆半径减小, 反应速率增大, 这和循环伏安图中从开路电压到 -0.8 V , 电流随电压的增大是一致的; 在无偏压或较低偏压下(OCP, -0.1 V), FA和MA的电化学反应均为电子转移控制, 随着偏压增大(FA从 -0.3 V 左右开始, MA从 -0.2 V 左右开始), FA和MA的电化学还原过程由电子转移控制逐渐转向扩散控制, 这与前面线性扫描研究讨论的结果基本一致. 在实际生产中, 由于采用恒电流电解方式, 因此在电解反应的后期, 随着溶液中 MA 浓度的减少, 工作电压大幅度增加, 此时电化学还原反应基本上由扩散过程所控制.

采用 ZsimpWin 软件对阻抗数据进行拟合, 使用了(a)和(b)两种模型, (a)适用于低偏置电压下只

有一个反应半圆的阻抗图形, (b)适用于反应半圆加 Warburg 直线的阻抗图形. 拟合结果如图 9 中实线, 模型较好地拟合了实际体系的阻抗数据, 从而证明了等效电路的正确性. 等效电路中, CPE ($\Omega^{-1}\cdot\text{s}^n\cdot\text{cm}^{-2}$) 是常相位角元件^[10], 与电极表面和电活性物质有关且与频率无关; R_s 是溶液电阻; R_{ct} 是电荷转移电阻; C_{dl} 是双电层电容; W_s 是 Warburg 阻抗; R_1 可以解释为电极/电解液界面的界面电阻.

2.5 顺、反丁烯二酸电还原行为差异讨论

前面研究讨论了顺、反丁烯二酸的电还原特性及其差异, 下面从空间结构的角度讨论产生这种差异的原因. 在电解过程中, 顺、反丁烯二酸都需先经过扩散到达电极表面, 然后吸附在电极表面, 才能被

还原. 由于它们具有不同的空间结构, 导致吸附态吸附强度不同: 顺丁烯二酸的两个羧基易形成分子内氢键, 使碳碳双键“裸露”, 其 π 键更容易吸附在电极表面, 形成稳定的、吸附强度高的吸附态; 而反丁烯二酸由于分子间氢键, 阻碍了碳碳双键的吸附, 使其动力学位阻增大, 形成不稳定、且吸附强度低的吸附态. 由此, 可能正是由于空间结构的不同, 使得 FA 较 MA 在铅电极表面难还原, 表现在动力学参数上, 还原电位 FA 比 MA 高 0.1 V, 传递系数 FA 小于 MA, 反应所需活化能 FA 是 MA 的近 3 倍.

3 结论

采用循环伏安等电化学分析方法, 研究了顺、反丁烯二酸在铅电极表面的电还原行为, 研究结果如下.

(1) 循环伏安结果表明, 在铅电极上, 顺、反丁烯二酸的电还原反应均为二电子、单步的不可逆反应.

(2) 线性扫描结果表明, 对顺、反丁烯二酸还原过程, 峰电流和扫速的平方根呈直线关系, 说明电位超过峰电位后, 顺、反丁烯二酸电还原反应受扩散控制; 浓度增加, 反应电流增加, 且和浓度成直线关系; 温度增加, 反丁烯二酸峰电流呈弧状上升趋势, 高温部分逐渐趋于一个平台, 顺丁烯二酸峰电流呈直线上升, 低温部分斜率较低, 高温部分斜率较大. 顺、反丁烯二酸电还原反应的传递系数和表观活化能分别为 0.180、22.4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 0.167、63.1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明顺丁烯二酸在铅电极上要比反丁烯二酸更容易被还原.

(3) 计时电量法研究得到 0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 顺、反丁烯二酸在 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸介质中的扩散系数, 分别为 7.96×10^{-6} 和 6.72×10^{-6} $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

(4) 电化学阻抗研究表明, 在铅电极上 FA 的电化学还原反应活性低于 MA, 在偏置电压较小时, FA 和 MA 的反应均为电子转移控制, 随着偏置电压的逐渐增加, FA 和 MA 的电化学还原过程逐渐变为受扩散控制.

(5) 顺丁烯二酸易形成分子内氢键从而更好地吸附在电极表面, 而反丁烯二酸形成分子间氢键, 具有较大位阻, 阻碍了碳碳双键的吸附, 这可能是两者电化学还原过程存在差异的主要原因.

References

- 1 Vaghela, S. S.; Ramachandriah, G.; Ghosh, P. K.; Vasudevan, D. *J. Appl. Electrochem.*, **2002**, **32**: 1189
- 2 Li, C. L.; Chen, X. Z.; Zhao, X. L. *J. Qinghai Univ.*, **1999**, **17**(6): 22 [李春丽, 陈新志, 赵新丽. 青海大学学报, **1999**, **17**(6): 22]
- 3 Gu, J. S.; He, B. W.; Chu, D. B. *J. Anhui Normal Univ. (Natural Science)*, **2005**, **28**(3): 298 [顾家山, 何必伟, 褚道葆. 安徽师范大学学报(自然科学版), **2005**, **28**(3): 298]
- 4 Zhao, Y. X.; Qin, X. Q.; Hou, X. C.; Xu, X. L.; Liu, D. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**(5): 450 [赵永祥, 秦晓琴, 侯希才, 徐贤伦, 刘滇生. 物理化学学报, **2003**, **19**(5): 450]
- 5 Song, H.; Lee, S. Y. *Enzyme and Microbial Technology*, **2006**, **39**: 352
- 6 Isar, J.; Agarwal, L.; Saran, S.; Saxena, R. K. *Clinical Medicine*, **2006**, **12**: 231
- 7 Agarwal, L.; Isar, J.; Saxena, R. K. *J. Biochem. Biophys. Methods*, **2005**, **63**: 24
- 8 Kanakam, R.; Pathy, M. S. V.; Udupa, H. V. K. *Electrochim. Acta*, **1967**, **12**: 329
- 9 Vasudevan, D. *J. Appl. Electrochem.*, **1995**, **25**: 176.
- 10 Muzumdar, A. V.; Sawant, S. B.; Pangarkar, V. G. *Org. Proc. Res. & Develop.*, **2004**, **8**: 685
- 11 Wang, X. J.; Chen, S. P.; Huang, T.; Sun, S. G. *J. Xiamen Univ. (Natural Science)*, **2005**, **44**(1): 63 [万新军, 陈声培, 黄桃, 孙世刚. 厦门大学学报(自然科学版), **2005**, **44**(1): 63]
- 12 Hu, M.; Wang, B. X.; Song, G. H.; Niu, C.; Yuan, W. K. *J. East China Univ. Sci. & Tech.*, **1994**, **20**(4): 561 [胡鸣, 王北星, 宋恭华, 钮超, 袁渭康. 华东理工大学学报, **1994**, **20**(4): 561]
- 13 Damian, A.; Omanovic, S. *J. Molecular Catal. A: Chemical*, **2006**, **253**: 222
- 14 Isse, A. A.; Giusti, A. D.; Gennaro, A.; Falcicola, L.; Mussini, P. R. *Electrochim. Acta*, **2006**, **51**: 4956
- 15 Liu, X.; Li, Y. Z.; Hu, R. S.; Gu, D. P. *Electrochemistry*, **2004**, **10**(1): 41 [刘欣, 李宇展, 胡瑞省, 顾登平. 电化学, **2004**, **10**(1): 41]
- 16 Parpot, P.; Bettencourt, A. P.; Chamoulaud, G.; Kokoh, K. B.; Belgsir, E. M. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**: 397
- 17 Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods—fundamentals and applications*. 2nd ed. Trans. Shao, Y. H.; Zhu, G. Y.; Dong, X. D.; Zhang, B. L. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 145–146 [电化学方法—原理和应用. 邵元华, 朱果逸, 董献堆, 张柏林译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 145–146]
- 18 Azem, A.; Man, F.; Omanovic, S. *J. Molecular Catal. A: Chemical*, **2004**, **219**: 283