

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

## NanoTiO<sub>2</sub>-CNT 复合膜电极在 DMF 溶液中对糠醛的异相电催化还原

褚道葆<sup>1\*</sup> 张莉艳<sup>1</sup> 张金花<sup>1,2</sup> 张秀梅<sup>1</sup> 尹晓娟<sup>1</sup><sup>1</sup> 安徽师范大学化学与材料科学学院, 安徽省功能性分子固体重点实验室, 安徽 芜湖 241000;<sup>2</sup> 池州师范专科学校化学系, 安徽 池州 247000)

**摘要** 通过在乙醇中电化学溶解 Ti 金属阳极合成前驱体 Ti(OEt)<sub>4</sub> 和溶胶-凝胶法在 Ti 表面修饰一层纳米 TiO<sub>2</sub>-碳纳米管(nanoTiO<sub>2</sub>-CNT)复合膜, 采用循环伏安和电解合成法研究了 nanoTiO<sub>2</sub>-CNT 复合膜电极在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中的氧化还原行为以及对糠醛(furfural)还原的电催化活性. 结果发现, nanoTiO<sub>2</sub>-CNT 电极在阴极扫描时有两对氧化还原峰, 可逆半波电位  $E_{1/2}^r$  分别为 -1.27 V 和 -2.44 V (*vs* SCE, 扫描速度 100 mV·s<sup>-1</sup>), 分别对应于 TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化还原电对的可逆电极过程和 TiO<sub>2</sub>/Ti(OH)<sub>3</sub> 电对的准可逆电极过程; 在 DMF 电解液中 nanoTiO<sub>2</sub>-CNT 复合膜中的 Ti(IV)/Ti(III)氧化还原电对作为媒质间接电还原糠醛为糠醇, 反应机理为电化学偶联随后化学催化反应(EC')机理.

**关键词:** 糠醛, 电催化还原, 糠醇, 纳米 TiO<sub>2</sub>, 碳纳米管, 复合膜电极

**中图分类号:** O646

## Heterogeneous Electrocatalytic Reduction of Furfural on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-CNT Complex Film Electrode in DMF Solution

CHU, Dao-Bao<sup>1\*</sup> ZHANG, Li-Yan<sup>1</sup> ZHANG, Jin-Hua<sup>1,2</sup> ZHANG, Xiu-Mei<sup>1</sup> YIN, Xiao-Juan<sup>1</sup><sup>1</sup> Anhui Key Laboratory of Functional Molecular Solids, College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, P. R. China; <sup>2</sup> Department of Chemistry, Chizhou Normal Technological Academy, Chizhou 247000, P. R. China)

**Abstract** The precursor Ti(OEt)<sub>4</sub> was prepared by anodic dissolution of metallic titanium in absolute ethanol and directly hydrolyzed to prepare nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-carbon nanotube(nanoTiO<sub>2</sub>-CNT) complex film by a sol-gel process. Redox behavior and electrocatalytic activities of the nanoTiO<sub>2</sub>-CNT complex film electrode were investigated by cyclic voltammetry(CV) and bulk electrolysis in DMF solution. It was found that there were two pairs of well-defined redox peaks for nanoTiO<sub>2</sub>-CNT complex film electrode with  $E_{1/2}^r$  of -1.27 V and -2.44 V (*vs* SCE) at 100 mV·s<sup>-1</sup> in correspondence with TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reversible and TiO<sub>2</sub>/Ti(OH)<sub>3</sub> quasi-reversible electrode process, and the heterogeneous electrocatalytic reduction activities of TiO<sub>2</sub>/Ti(OH)<sub>3</sub> redox system for furfural; The indirect electroreduction of furfural to furfural alcohol by Ti(IV)/Ti(III) redox system on nanoTiO<sub>2</sub>-CNT complex film surface in DMF. The electrode reaction mechanism is the called catalytic (EC') mechanism.

**Keywords:** Furfural, Electrocatalytic reduction, Furfural alcohol, Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, Carbon nanotube, Complex film electrode

在有机分子中对有机官能团的氢化反应一直是合成中引起人们关注的问题. 用电化学方法实现氢化反应, 如将羰基类化合物电还原成烃类物质具

有对环境友好, 选择性高的优点<sup>[1-2]</sup>. 大部分的电化学还原是以汞为工作电极, 近年来在铂<sup>[3]</sup>、镍、钯以及铑阴极上的研究也有报道. 糠醇(furfural alcohol)是

Received: September 22, 2005; Revised: October 26, 2005. \*Correspondent, E-mail: dbchu@sina.com; Tel: 0553-3869304-8018.

国家自然科学基金(20476001)和安徽省自然科学基金(00045317)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

化工、轻工的重要原料. 电化学合成糠醇是一种对环境友好的绿色化学方法, 已有以镍为基体改性的石墨毡电极还原糠醛生成糠醇以及副产物四氢化糠基醇的报道<sup>[4]</sup>, 在电极上用光作催化剂还原糠醛的研究也有报道<sup>[5]</sup>, 但以修饰在电极表面的氧化还原电对作为糠醛还原反应异相电催化剂的研究未见报道.

纳米 TiO<sub>2</sub> 膜电极具有独特的光电性质和电化学性质, 不仅是最有希望的太阳能电池光电极<sup>[6]</sup>, 而且是一种高活性的阴极电催化剂和稳定的电催化剂载体<sup>[7-9]</sup>. 碳纳米管(CNT)具有独特的电学、热导和力学性能, 较高的比表面积和表面活性, 可进一步提高催化剂的活性和稳定性<sup>[10-11]</sup>. 由于糠醛和产物糠醇在水溶液中都不稳定, 采用具有较宽电化学窗口的 DMF(*N,N*-二甲基甲酰胺)为介质更为有利. 本文报道了纳米 TiO<sub>2</sub>-碳纳米管(nanoTiO<sub>2</sub>-CNT)复合膜电极在含有四丁基溴化胺(导电盐)的 DMF 溶液中对糠醛的异相电催化还原, 并通过紫外和高效液相色谱测试对电解产物进行表征, 探索一种更为简单、高效的电化学合成有机物的新方法.

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

所用试剂糠醛、DMF、四丁基溴化胺、乙醇等均为分析纯, 糠醛经过蒸馏提纯, 多壁碳纳米管(MWCNTs)由厦门大学提供, Ti 金属采用 TA1 型纯钛(纯度为 99.5%). 电化学实验使用 CHI660A 电化学工作站(USA, CH Instrument)和 8511B 型恒电位/恒电流仪(延边电化学仪器厂). 电解槽为自制三室离子膜(F101 阳离子隔膜)玻璃电解槽. TEM 表征用 Model S-520 电子显微镜(Hitachi, Japan), XRD 表征用 Lab XRD-6000 X 射线衍射仪(SHIMADZU, Japan), 高效液相色谱表征仪器为 LC-6A 日本岛津 Shimadzu, 色谱柱(hypersil)填料为 C<sub>18</sub>, 紫外表征用 U-3010 HIYACHI 紫外可见分光光度计.

### 1.2 纳米 TiO<sub>2</sub>-碳纳米管复合膜电极的制备

粗制碳纳米管用硝酸在 333 K 加热回流经活化处理并经烘干后, 在无水乙醇中超声分散, 定量加入到按文献方法<sup>[9-12]</sup>制成的纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶中, 继续搅拌该溶胶直至碳纳米管均匀分散在纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶中; 采用提拉法将纳米 TiO<sub>2</sub>-碳纳米管复合溶胶涂覆在表面洁净的 Ti 基体上, 自然干燥后红外灯下加热 15 min, 置于马弗炉中恒温 723 K 焙烧 30 min,

冷却后取出. 上述过程重复 4~5 次, 即制成 Ti 基 nanoTiO<sub>2</sub>-CNT(Ti/nanoTiO<sub>2</sub>-CNT)复合膜修饰电极.

### 1.3 循环伏安和电解合成研究

循环伏安研究采用三电极系统, 研究电极为 Ti/nanoTiO<sub>2</sub>-CNT 电极(电极面积 0.04 cm<sup>2</sup>), 大面积 Pt 片电极作辅助电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE). 电解液分别为 DMF(含 0.1%水)+0.100 mol·L<sup>-1</sup> 四丁基溴化胺和 DMF(含 0.1%水)+0.100 mol·L<sup>-1</sup> 四丁基溴化胺+不同浓度糠醛的混合溶液, 在不同扫速下得到循环伏安图.

电解合成在三室离子膜电解槽中进行, 中间室作阴极室, 两边为阳极室, 阴、阳极室间用阳离子膜分隔开, 网状 nanoTiO<sub>2</sub>-CNT 复合膜电极(电极面积 10.0 cm<sup>2</sup>)作阴极, 自制的一对 Ti 基镀 Pt 电极(电极面积 10.0 cm<sup>2</sup>)作阳极, 所有电解液均在测试和电解前通入纯氩气除氧. 高效液相色谱分析采用 20%乙腈为流动相, 流速为 0.5 mL·min<sup>-1</sup>, 固定相填料为 C<sub>18</sub>, 粒径大小为 10 μm, 色谱柱内径为 4.6 mm×150 mm, 紫外光谱分析在 200~800 nm 吸收波长范围内进行测试并与理论计算值比较.

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 TiO<sub>2</sub>-碳纳米管复合膜的表征

图 1 为在 723 K 温度下焙烧 0.5 h 后的 nanoTiO<sub>2</sub>-CNT 复合膜的 XRD 谱图. 由图可见, 纳米 TiO<sub>2</sub> 的晶型为典型的锐钛矿型(anatase). 根据 Scherrer 公式( $D=k\lambda/(\beta\cos\theta)$ )计算<sup>[13]</sup>, 晶粒大小约 20 nm. 碳纳米管的衍射峰( $2\theta=25.243^\circ$ )与纳米 TiO<sub>2</sub> 的(101)面衍射峰( $2\theta=25.243^\circ$ )正好重合.

图 2 为 nanoTiO<sub>2</sub>-CNT 复合膜的 TEM 照片. 从

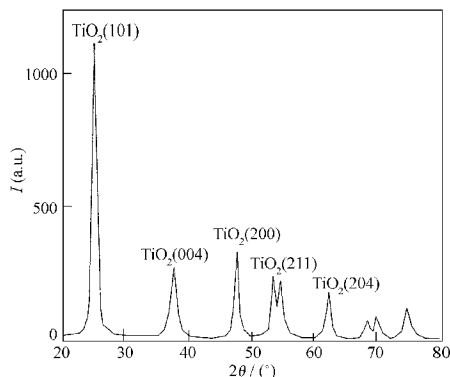


图 1 NanoTiO<sub>2</sub>-CNT 复合膜的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the nanoTiO<sub>2</sub>-CNT complex film

$T=723$  K for 0.5 h

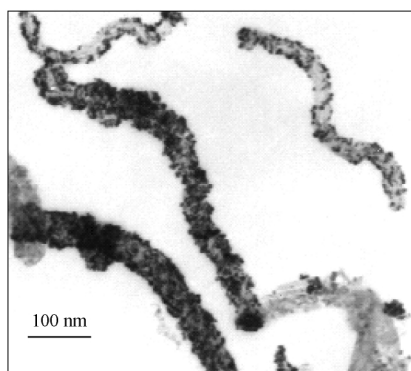


图2 NanoTiO<sub>2</sub>-CNT 复合膜的 TEM 图

Fig.2 TEM photograph of the nanoTiO<sub>2</sub>-CNT complex film

$T=723\text{ K}$  for 0.5 h

图可以看出, 纳米 TiO<sub>2</sub> 粒子(晶粒大小约 15~20 nm)附着在长短不一的碳纳米管上, 大量碳纳米管的存在起到阻碍纳米 TiO<sub>2</sub> 粒子的团聚作用, 从而使纳米 TiO<sub>2</sub> 粒子得到极大程度的分散. 由于经过 4~5 次涂膜, 从而得到多层网状结构的 nanoTiO<sub>2</sub>-CNT 复合膜, 这种网状结构的 nanoTiO<sub>2</sub>-CNT 膜有利于电解质和 TiO<sub>2</sub> 粒子充分接触, 也大大提高电极的真实表面积, 增强电极活性. 由于碳纳米管弹性好, 受到较大的压力时既不发生破裂也不发生塑性变形, 这会使 nanoTiO<sub>2</sub>-CNT 复合膜的机械强度提高, 增加膜的附着力和耐磨性, 更进一步增加了电极活性.

## 2.2 NanoTiO<sub>2</sub>-CNT 复合膜电极在 DMF 中的氧化还原行为

图 3 为 nanoTiO<sub>2</sub>-CNT 复合膜电极在 DMF 中的循环伏安图(图中所示电流密度为表观电流密度).

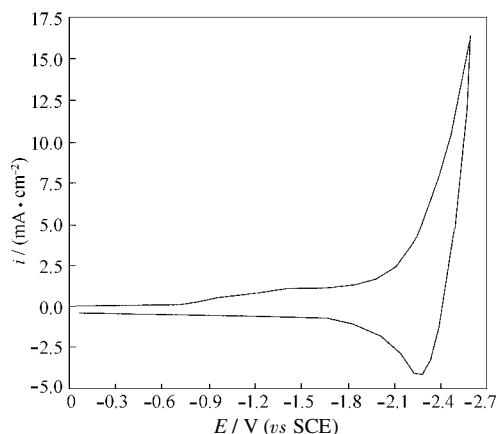


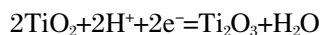
图3 NanoTiO<sub>2</sub>-CNT 膜电极在 DMF 中的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammeteric behavior of the nanoTiO<sub>2</sub>-CNT electrode in DMF(with 0.1% water)

scan rate: 100 mV·s<sup>-1</sup>

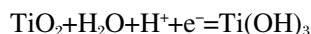
从图中可以看出, 在 0~-2.60 V 扫描电位区间出现两对氧化还原峰, 可逆半波电位  $E_{1/2}^{\pm}$  分别为 -1.27 V 和 -2.44 V (*vs* SCE, 扫描速度 100 mV·s<sup>-1</sup>). 在电解液中加入 0.1% 的水用来提供电极反应所需的水和氢离子.

第一对峰对应的电极反应为<sup>[14]</sup>:



$$E_{1/2}^{\pm} = -1.27\text{ V (vs SCE)}$$

第二对峰对应的电极反应为:



$$E_{1/2}^{\pm} = -2.44\text{ V (vs SCE)}$$

NanoTiO<sub>2</sub>-CNT 电极在 DMF 溶液中的循环伏安行为与在硫酸中的循环伏安行为(图 4)比较可以看出, 两对氧化还原峰均明显负移, 从而进一步拓宽了该电极的使用范围及在有机相中的应用. NanoTiO<sub>2</sub>-CNT 电极分别在 DMF 溶液和硫酸溶液中经扫描 50~60 次, 均未发现可溶性物质, 且峰电流反而有所增大(图 4b), 说明该电极在水溶液和 DMF 溶液中均具有很高的电化学活性和稳定性.

## 2.3 NanoTiO<sub>2</sub>-CNT 复合膜电极对糠醛还原的电催化活性

图 5(b)为 nanoTiO<sub>2</sub>-CNT 膜电极在 0.100 mol·L<sup>-1</sup> 糠醛+0.100 mol·L<sup>-1</sup> 四丁基溴化胺的 DMF(含 0.1% 水)溶液中的循环伏安图. 与在 DMF(含 0.1% 水)+0.100 mol·L<sup>-1</sup> 四丁基溴化胺的循环伏安图(图 5a)比较可明显看出, 第二对氧化还原峰的阴极峰电流  $i_{pc2}$  明显增大, 对应的阳极峰电流  $i_{pa2}$  完全消失, 而第一对氧化还原峰的  $i_{pc1}$  和  $i_{pa1}$  基本不变, 表明电解液

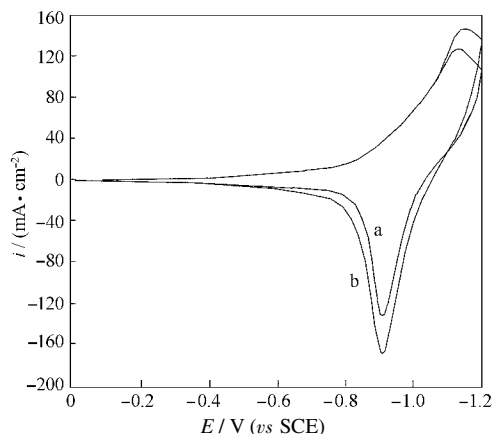


图4 NanoTiO<sub>2</sub>-CNT 膜电极在 1.00 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammeteric behavior of the nanoTiO<sub>2</sub>-CNT electrode in 1.00 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

scan rate: 100 mV·s<sup>-1</sup>; (a) first cycle, (b) 60th cycle

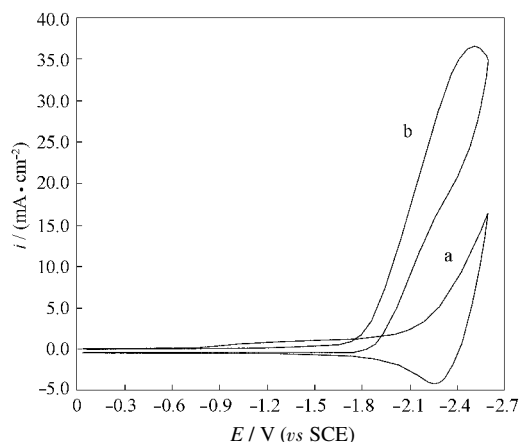


图5 NanoTiO<sub>2</sub>-CNT膜电极在DMF(含0.1%水)溶液中的循环伏安图

Fig.5 Cyclic voltammetric behavior of the nanoTiO<sub>2</sub>-CNT electrode in DMF(with 0.1% water)

scan rate: 100 mV·s<sup>-1</sup>;

(a) without furfural, (b) with 0.100 mol·L<sup>-1</sup> furfural

中的糠醛参加了随后的化学催化反应<sup>[15]</sup>. 糠醛的还原和第二对氧化还原反应(TiO<sub>2</sub>/Ti(OH)<sub>3</sub>)偶联, 纳米TiO<sub>2</sub>膜中的Ti(IV)电化学还原为Ti(III), 作为媒质间接催化还原糠醛. 由于Ti(III)是经过化学反应氧化为Ti(IV), 没有经过电极反应, 所以阳极峰电流消失, 而化学催化再生的大量Ti(IV)进一步在电极上还原, 从而使阴极峰电流增大, 还原峰的电位比糠醛在Cu电极上还原峰的电位(相同溶剂中)<sup>[6]</sup>

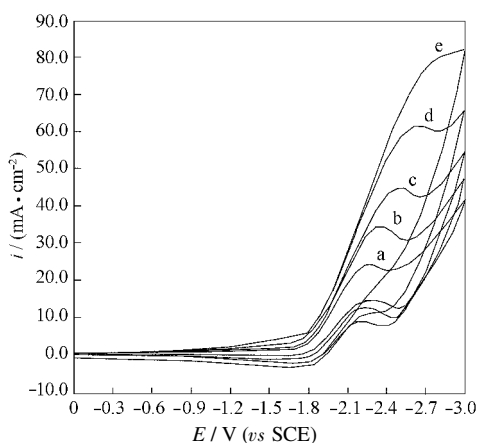


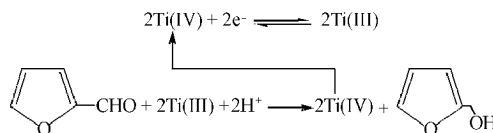
图6 NanoTiO<sub>2</sub>-CNT膜电极在0.100 mol·L<sup>-1</sup>糠醛的DMF溶液中的循环伏安图

Fig.6 Cyclic voltammetric behavior of the nanoTiO<sub>2</sub>-CNT electrode in 0.100 mol·L<sup>-1</sup> furfural+DMF(with 0.1% water)

scan rate(mV·s<sup>-1</sup>): (a) 25.0, (b) 50.0, (c) 100, (d) 200, (e) 400

高出20多倍.

图6为nanoTiO<sub>2</sub>-CNT膜电极在0.100 mol·L<sup>-1</sup>糠醛+0.100 mol·L<sup>-1</sup>四丁基溴化胺的DMF(含0.1%水)溶液中不同扫描速度的循环伏安图. 由图可见, 阴极还原峰电流随扫描速度的增加而增加, 说明异相催化反应是快速的;  $i_{pc} \sim v^{1/2}$  呈线性增长关系, 表明反应速率受浓差极化规律的控制<sup>[15-16]</sup>. 在低扫速和高扫速回扫时, TiO<sub>2</sub>/Ti(OH)<sub>3</sub>电对的阳极氧化峰均消失, 进一步表明电极表面的Ti(IV)/Ti(III)氧化还原电对起一种媒质作用, 电化学还原所产生的大量Ti(III)和糠醛在电极表面上发生快速的随后化学反应, 再生成大量Ti(IV), 同时糠醛被间接还原为糠醇, 这一过程不断重复进行, 反应机理为电化学偶联随后化学催化反应(EC')机理<sup>[15]</sup>, 反应式为:



还原峰电位  $E_p$  随扫描速度的增加向更负的方向漂移, 进一步表明随后化学反应的存在.

图7为nanoTiO<sub>2</sub>-CNT膜电极在不同浓度糠醛的DMF(含0.1%水)溶液中的循环伏安图. 从图中可以看出, 随着糠醛浓度的增加, 还原峰电流越来越大, 且随着浓度的增加还原峰电位负移. 这表明当糠醛浓度逐渐增大时随后催化反应仍是快速的. 且在

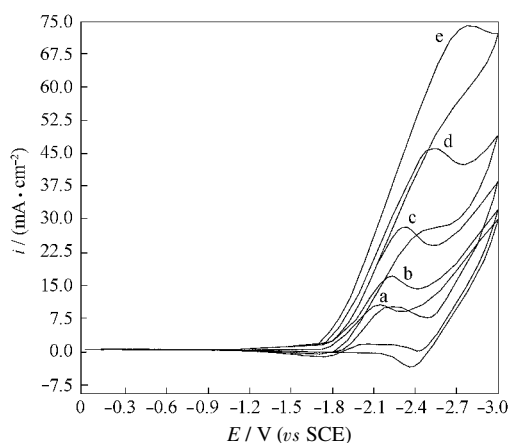


图7 NanoTiO<sub>2</sub>-CNT膜电极在不同浓度糠醛的DMF溶液中的循环伏安图

Fig.7 Cyclic voltammetric behavior of the nanoTiO<sub>2</sub>-CNT electrode in different concentration furfural+DMF (with 0.1% water)

scan rate: 50.0 mV·s<sup>-1</sup>; c / (mmol·L<sup>-1</sup>): (a) 25.0, (b) 50.0, (c) 100, (d) 200, (e) 400

低浓度时出现较小的氧化峰,这是由于当糠醛浓度较低时,电极表面的 Ti(III)部分与糠醛发生反应,剩余的 Ti(III)则通过电极反应被氧化为 Ti(IV),因此出现了微弱的氧化峰;当糠醛浓度逐渐增大时,由于与糠醛反应的 Ti(III)越来越多,直至全部被糠醛氧化为 Ti(IV),而没有通过电极反应,因此氧化峰随浓度的增加逐渐消失。

#### 2.4 NanoTiO<sub>2</sub>-CNT 膜电极电合成糠醇

用 nanoTiO<sub>2</sub>-CNT 膜电极作为阴极在 DMF 中电解还原糠醛,阴极电解液为 100 mL 0.400 mol·L<sup>-1</sup> 糠醛+0.100 mol·L<sup>-1</sup> 四丁基溴化胺的 DMF(含 0.1% 水)溶液,阳极液为 DMF(含 0.1% 水)+0.100 mol·L<sup>-1</sup> 四丁基溴化胺溶液,在室温和常压下控制电位-2.50 V 进行电解,电解到 110% 理论电量时结束电解。电解过程中发现,随着电解的进行,溶液颜色由无色逐步变为棕色,这是因为产物糠醇暴露在空气及光的照射下即变为棕红色的结果,也表明在电解中糠醇浓度不断增大。对电解液进行高效液相色谱分析发现,电解前在 6.28 min 的吸收峰基本消失,而在 15.9 min 出现了新的强吸收峰,表明原物质已反应完且电解生成了一种新的物质。紫外-可见光谱测试发现,电解前糠醛溶液的吸收峰在 317 nm,与糠醛的理论计算值 312 nm 基本一致,电解后溶液的吸收峰在 269 nm,与糠醇理论计算值 264 nm 也基本一致,进一步表明电解产物为糠醇。测试结果没有发现副产物生成。电流效率 ( $E_f$ ) 按下列公式计算: $E_f = [Q_{\text{theo}}/Q_{\text{real}}] \times 100\%$ , ( $Q_{\text{theo}}$  为理论电量,  $Q_{\text{real}}$  为实际消耗电量)。经 5 次电解计算得到平均电流效率为 90%, 电解产率为 85%。

### 3 结 论

(1) 发现采用电化学合成前驱体和溶胶-凝胶法制得 nanoTiO<sub>2</sub>-CNT 复合膜电极在 DMF 溶液中在阴极扫描时有两对氧化还原峰,可逆半波电位  $E_{1/2}$  分别为-1.27 V 和-2.44 V (vs SCE, 扫描速度 100 mV·s<sup>-1</sup>), 对应于 TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化还原电对的可逆电极过程和 TiO<sub>2</sub>/Ti(OH)<sub>3</sub> 电对的准可逆电极过程。

(2) NanoTiO<sub>2</sub>-CNT 复合膜电极对糠醛具有异相电催化还原活性,膜中的 TiO<sub>2</sub>/Ti(OH)<sub>3</sub> 氧化还原电

对作为媒质间接电还原糠醛为糠醇,反应机理为 EC' 机理。用 nanoTiO<sub>2</sub>-CNT 膜电极作阴极在 DMF 中控制电位-2.50 V 电解还原糠醛,得到产物糠醇的平均电流效率达到 90%, 电解产率为 85%。

#### References

- 1 Horanyi, G. *Electrochim. Acta*, **1986**, **31**: 1095
- 2 Ozyoruk, H.; Pekmez, K.; Yildiz, A. *Electrochim. Acta*, **1987**, **32**: 569
- 3 Casadei, M. A.; Pletcher, D. *Electrochim. Acta*, **1981**, **26**: 819
- 4 Chamoulaud, G.; Floner, D.; Moinet, C.; Lamy, C.; Belgsir, E. M. *Electrochim. Acta*, **2001**, **46**: 2757
- 5 Alzira, M. S. L.; Reinaldo, S. G. *Catalysis Communications*, **2003**, **4**: 641
- 6 Regan, B. O.; Gratzel, M. *Nature*, **1991**, **353**: 737
- 7 Mbindyo, J. K. N.; Rusling, J. F. *Langmuir*, **1998**, **14**: 7027
- 8 Chu, D. B.; Li, X. H.; Liu, X. Y.; Yao, W. L. *Chin. J. Chem.*, **2004**, **22**: 1231
- 9 Chu, D. B.; Yao, W. L.; Gu, J. S.; Li, X. H.; Shen, G. X. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2004**, **25**(11): 2137 [褚道葆, 姚文俐, 顾家山, 李晓华, 沈广霞. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2004**, **25**(11): 2137]
- 10 Che, G.; Lakshmi, B. B.; Flsher, E. R. *Nature*, **1998**, **393**: 346
- 11 Li, W. Z.; Liang, C. H.; Zhou, W. J.; Qiu, J. S.; Li, H. Q.; Sun, G. Q.; Xin, Q. *Carbon*, **2004**, **42**: 423
- 12 Zhou, X. F.; Chu, D. B. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2001**, **17**(4): 367 [周幸福, 褚道葆. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, **17**(4): 367]
- 13 Xiong, G.; Zhi, Z. L.; Wang, X. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1997**, **16**: 1064
- 14 Milazzo, G.; Caroli, S.; Sharma, V. K. Tables of standard electrode potential. A Wiley-Interscience, New York: John Wiley & Sons, 1978: 17F
- 15 Bard, A. J.; Faulke, L. R. *Electrochemical methods*. New York: John Wiley & Sons, 1980: 429
- 16 Tian, Z. W. *Electrochemical methods*. Beijing: Science Press, 1984: 131 [田昭武. 电化学研究方法. 北京: 科学出版社, 1984: 131]