

负载型羟基氧化物的电催化性能研究进展

胡清源, 谭庆军, 侯宏卫, 唐纲岭

国家烟草质量监督检验中心, 郑州 450001

摘要 羟基氧化物微结构因具有特殊结构、高比表面积和高活性的性质, 显示出卓越的分子识别特性、表面反应活性和电催化活性。近年, 运用功能单元作为负载提高羟基氧化物微结构的催化性能成为研究者关注的热点。本文将羟基氧化物的结构优势与功能单元的催化特性结合起来, 综述了负载型羟基氧化物, 如 FeOOH 和 AlOOH 的合成方法及应用, 分析了负载了功能单元 (贵金属、金属氧化物、羟基氧化物等) 的羟基氧化物在循环伏安法、交流阻抗、计时电流法等电化学催化研究方面的进展, 并对负载型羟基氧化物的研究方向进行展望。

关键词 羟基氧化物; 负载; 功能单元; 电催化

中图分类号 O657.1

文献标识码 A

doi 10.3891/j.issn1000-7857.2012.13.011

Research Developments in Electrocatalysis Properties of Supported Oxyhydroxide

HU Qingyuan, TAN Qingjun, HOU Hongwei, TANG Gangling

China National Tobacco Quality Supervision & Test Center, Zhengzhou 450001, China

Abstract With its special structure, the high surface area and the high active nature, the oxyhydroxide microstructure enjoys high molecular recognition performance, good surface reactivity and electrochemistry properties. The functional unit of the oxyhydroxide microstructure is more and more applied in electrochemistry studies. On the basis of the functional unit's catalytic activity and the oxyhydroxide's structure superiority, this paper reviews the synthesis and applications of supported oxyhydroxide, such as AlOOH and FeOOH , and the application of noble metal, metal oxides, hydroxy oxide and double-layer-like hydroxyl oxide as functional units on oxyhydroxide modified electrodes in electrochemistry, and their prospective development.

Keywords oxyhydroxide; support; functional unit; electrocatalysis

0 引言

作为新型电极材料的化学修饰电极已在电催化、光电合成、电合成、电分析、电化学储能等领域显示出广阔的应用前景^[1-3]。微结构羟基氧化物因具有高比表面积、高活性、特殊的物理性质及超小性, 显示出卓越的表面吸附、分子识别特性、电催化活性及高度的表面反应活性, 从而实现电信号的放大。羟基氧化物修饰电极对生物体系中某些重要的分子葡萄糖、过氧化氢、乳酸、抗坏血酸、氨基酸^[4-5]和一些小分子如水

杨酸、顺丁烯二酸、乙胺、乙醛^[6]、甲醇等的电氧化有明显催化作用。但由于多种原因, 对负载型羟基氧化物修饰电极的研究开展较少, 严重阻碍了羟基氧化物电催化性能的发展。近年来, 对负载型羟基氧化物电催化性能要求不断提升, 运用何种负载材料如何提高催化性能成为研究者关注的热点。本文根据近十年来羟基氧化物负载及其电催化性能研究现状, 总结概括了负载型羟基氧化物的合成方法、应用以及不同修饰电极的电催化性能研究结果, 并对负载型羟基氧化物修饰电极的研究方

收稿日期: 2011-06-10; 修回日期: 2012-04-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20701040)

作者简介: 胡清源 (中国科协所属全国学会个人会员登记号: E531720008M), 研究员, 研究方向为烟草化学, 电子信箱: huqy@ztri.com.cn

向进行展望。

1 负载材料的构筑

催化功能单元(贵金属,金属氧化物)具有优良的催化和吸附活性,但是其较难进入反应体系而且反应过程中容易发生团聚,易中毒使反应速率大大降低。羟基氧化物具有优良的亲水性、孔结构、较大的比表面积,其作为载体能大幅提高负载功能单元的分散性,增加其反应活性位点。羟基氧化物载体的亲水性能够更好地将功能单元带入反应体系,而且羟基氧化物本身释放出羟基能促进催化反应的进行。因此,利用两者之间的协同作用,能大大提高反应的催化效率。

目前研究的比较广泛的羟基氧化物负载材料为 AlOOH 和 FeOOH。

1.1 AlOOH 负载

1.1.1 贵金属/AlOOH

王建强等^[6]利用共沉淀的方法制备了 Ru/AlOOH 催化剂并将其用于苯选择加氢反应的研究,发现 Ru/AlOOH 比 Ru/ γ -Al₂O₃ 催化效率高,环己烯的产率为 35.8%。此催化性能主要是与催化剂载体的亲水性和孔结构有关。Brossard 等^[7]在真空条件下用物理沉积的方法合成了 Ni-AlOOH、Ni-Al(OH)₃ 复合纳米材料。合成的复合纳米材料对于环己酮电催化加氢具有良好的产率,其产率主要受非金属纳米粒子性质的影响。Dorskocil 等^[8]采用同时加入 CsNO₃、AgNO₃ 溶液和分别加入两种溶液负载 AlOOH 法合成了 Cs/Ag/AlOOH,并研究了两种方法合成材料对 1,3-丁二烯的环氧化。结果表明,同时加入的方法催化活性不高,Cs 没有负载在催化剂的表面;第二种方法制得的催化剂能够显著提高催化活性,当 Cs 质量分数为 3.4% 时,其催化活性最高,而当 Cs 含量不断增加时,其活性降低甚至失活,很可能是因为 Cs 阻止了 Ag 的活性位点。Cs 在其中的作用是中和催化剂的表面且促进了 Ag 的表面活性位点。Liu 等^[9]用直接还原法制备 Ni-B/ α -AlOOH 并研究了对硝基酚和硝基氯苯的选择性加氢。结果显示,因 Ni-B 纳米粒子均匀分布在 α -AlOOH 上且该催化剂表面大量结构水的存在, Ni-B/ α -AlOOH 比 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 和 Ni-B/ γ -Al₂O₃ · xH₂O 催化剂活性更高,更能提高反应转化的速率和选择性。

1.1.2 单质/AlOOH

Kurosch 等^[10]研究了负载 Si 的 AlOOH 对溶菌酶和牛血清蛋白的吸附。Z 电位分析及紫外可见光谱结果表明,在 pH=7 的条件下,控制 AlOOH 的含量可以很好的吸附牛血清蛋白。AlOOH 负载在活性碳纤维上用于研究 Cd(II)的吸附,此吸附过程受 pH 值和初始 Cd(II)的浓度的影响。当 pH=6.5 和 Cd(II)的浓度为 0.07mg/L 时吸附活性最高,但当存在铅离子的情况下,存在竞争吸附,Cd(II)吸附量显著下降。另外,脱吸附试验表明此复合材料能够循环利用。

1.1.3 金属氧化物/AlOOH

Yu 等^[11]用汽热法合成 TiO₂/AlOOH 复合纳米材料并研究

了对若丹明的光催化脱色反应。结果表明,由于该复合材料具有多孔分层结构,TiO₂ 能均匀分散沉积在 AlOOH 表面以及捕光能力的增加,该材料比同条件下制备的 TiO₂ 具有更好的光催化活性。在自然条件下能放置 5min,这对于该催化剂的分离和循环利用非常有利。Yan 等^[12]在 TiO₂/AlOOH 基础上负载 Au 得到 Au/TiO₂/AlOOH 复合催化剂,该催化剂具有比 Al(OH)₃ 更有效的氧化 CO 能力。

1.2 FeOOH 负载

1.2.1 贵金属/FeOOH

Sakthivel 等^[13]运用析出沉淀的方法合成了 Au/FeOOH 复合纳米材料。XRD、TEM、TG-DTA、FTIR 表征显示此复合材料存在 FeOOH 相,其大小为 5nm,Au 粒子的存在阻止了 FeOOH 的脱水。由于 Au 纳米粒子的大小形状、高分散在载体上以及复合材料表面羟基的存在,提高了合成材料对 CO 的氧化效率。在 300℃ 时,O₂ 存在时,Au 粒子容易发生团聚以及 FeOOH 羟基的丢失使得该材料对 CO 不具催化活性。Au/FeOOH 由于 FeOOH 的亲水性以及层状结构,使得 Au/FeOOH 对 α 、 β 不饱和醛酮具有良好的选择性和催化加氢活性^[14]。Wu 等^[15]研究了 Cr(VI)在 Mn-FeOOH 上的吸附及其光催化还原,结果表明:Mn-FeOOH 比 FeOOH 比表面积大所以吸附活性更高,但是当增加 Mn 的含量时复合材料吸附活性有所降低。

1.2.2 金属氧化物/FeOOH

金属氧化物具有很好的吸附和催化活性,负载 FeOOH 的复合催化剂具有更加优良的催化性质。Hu 等^[16]利用表面沉淀的方法制备了 γ -Fe₂O₃/ δ -FeOOH 并研究了对 Cr⁶⁺的吸附。发现 γ -Fe₂O₃/ δ -FeOOH 对 Cr⁶⁺的吸附量为 25.8mg/g,大于 γ -Fe₂O₃ 对 Cr⁶⁺的吸附量 19.4mg/g。复合催化剂具有很高的稳定性和催化恢复能力,当两种催化剂的最优质量比为 1.0 时催化活性最高,其对 Cr⁶⁺的吸附机理主要受外层络合作用控制。此外,有研究者报道了多种形貌(球状、立方体状、链球状、树枝状)的 FeOOH 负载氧化物。Song 等^[17]用一种简单的水热法通过调整反应时间合成了上述形貌的 α -Fe₂O₃/FeOOH 材料,并研究了各种形貌的复合材料对于水杨酸的光催化降解。研究发现,随着 α -Fe₂O₃ 比表面积的增加,复合材料的催化活性增加。但是,立方体状的纳米材料虽具有较高的比表面积,其结构使其光催化活性降低。 α -Al₂O₃ 吸附 Fe(II)后,在还原硝基苯的过程中因生成 α -Al₂O₃/ α -FeOOH 而大幅度提高了硝基苯的还原效率^[18]。 β -FeOOH/Al₂O₃ 在臭氧条件下由于 β -FeOOH/Al₂O₃ 表面位点活性的提高,提高了对布洛芬和环丙沙星的化学吸附和降解活性^[19]。由于 Cu₂O(CuO 和 Cu₂O)与 α -FeOOH 协同作用使 H₂O₂ 释放出更多的羟基自由基,改善了复合纳米材料对邻苯二甲酸酯、2,4-二氯苯氧基乙酸的降解^[20]。通过物理和化学的方法制备 N-TiO₂ 吸附 Fe³⁺复合纳米材料^[21-22],然后将所得的复合纳米材料经过氧化还原步骤可以得到 N-TiO₂/FeOOH^[23-24]。N-TiO₂/FeOOH 在催化过程中能够释放出更多的羟基自由基,其比 Fe³⁺/N-TiO₂ 能更好的光催

化氧化 2-乙醇和亚甲基蓝。合成的 $\text{TiO}_2/\text{FeOOH}$ 材料两者之间价带电子空穴,使得合成的复合材料对 2-丙醇表现出高效光催化活性^[29]。

1.2.3 活性炭/ FeOOH

活性炭纤维作为很好的吸附材料在负载 FeOOH 后,其吸附活性大大提高,对 NO 、 SO_2 、 NO_2 吸附性能均优于活性炭纤维^[26-27]。Bashkova 等^[27]研究了 FeOOH 对 NO_2 的吸附以及负载 C 后的材料对 NO_2 的还原作用,发现表面的活性位点有助于提高材料的吸附和还原性能。

贵金属、单质、金属氧化物与 AlOOH 和 FeOOH 形成的负载型羟基氧化物材料增强了其本身具有的吸附和催化性能。

2 负载材料的电催化性能

电化学是一种重要的研究和评价具有电催化性能材料的有效手段,通过不同的电化学技术可以得到许多重要的信息。从循环伏安曲线可以得到大量的热力学信息,异相电子转移反应的动力学信息以及偶联反应和吸附过程的大量信息,可以推测反应机理。阻抗谱信息可以告知我们化学修饰电极特性和化学反应速率的重要信息。计时电流法曲线常用来测定电化学组分的扩散系数和工作电极的表面积,通过电流时间曲线,可以知道电催化材料催化性能稳定性。因此,研究负载型羟基氧化物的电催化性能必将引起越来越多研究者的关注。

2.1 贵金属修饰电极的电催化性能

利用贵金属高效的转移电子的能力,将其修饰到电极上从而提高电信号,为电化学检测提供了可能。董永平等^[28]研究发现间苯二酚在金纳米粒子/碳纳米管修饰电极上具有良好的电化学行为。贺艳斌^[29]研究了纳米金修饰电极在铁氰化钾溶液中的循环伏安和电化学阻抗行为。钱功明等^[30]研究发现纳米铂修饰玻碳(PtNPs/GC)电极上对邻苯二酚具有良好电化学氧化行为。上官灵芝等^[31]用电化学沉积法制备了钯修饰玻碳电极,此修饰电极对甲醛有较好的电催化氧化活性。文颖等^[32]利用交流阻抗谱研究了碳纳米管电沉积钯对乙醇的电催化氧化行为, Pd/CNT 电极对乙醇的催化速率明显优于 Pd/GC 电极。丁海云等^[33]研究发现纳米铜修饰电极对葡萄糖具有良好的催化氧化性能。

2.2 氧化物修饰电极的电催化性能

氧化物修饰电极在电分析及有机污染物的氧化降解中凸显了重要作用。赵国华等^[34]将金属氧化物 SnO 、 RuO 、 Cr_2O 、 PdO 分别修饰到钛基体表面,4 种氧化物修饰电极对苯、苯甲酸、苯酚、苯胺、硝基苯以及甲基橙染料 6 种有机污染物具有良好的氧化降解能力。尉艳等^[35]利用纳米晶包裹碳纳米管修饰电极对特布他林进行电化学检测,检出限为 $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 。张冀等^[36]利用氧化物修饰电极处理含酚、硝基苯、氯酚、染料等难降解有机废水。王亚珍等^[37]研究发现纳米 TiO_2/Au 修饰电极对 NO_2^- 具有良好的电催化活性,在 $2.0 \times 10^{-8} \sim 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

的范围内峰电流与浓度呈良好的线性关系。

2.3 双羟基氧化物修饰电极电催化性能

双层状羟基氧化物(LDH)具有优良的催化和吸附性能,其作为电化学的组件用来进行电化学测定将起到很好的效果。 Zn-Al LDH 修饰的玻碳电极差示脉冲伏安响应在物质的量浓度为 $0.5 \mu\text{mol/L} \sim 0.3 \text{ mmol/L}$ ($2 \mu\text{mol/L} \sim 0.4 \text{ mmol/L}$) 对肾上腺素和尿酸呈线性关系,此方法可用于人尿样品的检测^[38]。 Co-Al LDH 修饰的电极对于 H_2O_2 电催化表现很宽的线性响应、高的选择性以及较低的检测限^[39]。 Ni/Al-LDHs 能够有效地捕捉甲基对硫磷,利用溶出伏安法以 $\text{Ni/Al-LDHs}/\text{GCE}$ 作为电极能够有效检测甲基对硫磷, $0.001 \sim 0.1 \mu\text{g/mL}$ 和 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{g/mL}$ 成良好的线性关系,检测限为 0.6 ng/mL ($S/N=3$)^[40]。以 $\text{Zn/Al-LDHs}/\text{GC}$ 作为电极,利用差示脉冲伏安法检测儿茶酚和对苯二酚。在优化条件下,电信号响应值在范围为 $0.6 \mu\text{mol/L} \sim 6.0 \text{ mmol/L}$ ($3.2 \mu\text{mol/L} \sim 2.4 \text{ mmol/L}$) 呈线性关系,相关系数及检测限分别为 0.9987 (或 0.9992)、 $0.1 \mu\text{mol/L}$ ($1.0 \mu\text{mol/L}$)^[41]。

2.4 羟基氧化物修饰电极电催化性能

Hu 等^[42]利用电化学阻抗谱研究了 C-MnOOH 修饰电极在 1 mol/L 的 KOH 中氧气的还原。由于 MnOOH 较好的分散导致较高的活性表面积,以及 MnOOH 与 C 纳米粒子之间较高的界面接触导致较好的电子转移途径,使该修饰电极表现了较高的氧化氧气的的能力。在低频区 45° 直线的缺失表明没有氧气的扩散作用。Jafarian 等^[43]运用阳极沉积的方法制备 CoOOH 修饰电极,并用循环伏安法、计时电流法、阻抗谱研究了该修饰电极的电化学行为。计时电流法显示此修饰电极具有很大的阳极电流,并运用电子转移电阻提出了动力学模型和动力学参数。Shakkthivel 等^[44]采用循环伏安法制备了 $\text{RuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 修饰 GC 电极,抗坏血酸和多巴胺在该电极上氧化峰电位间隔达 300 mV ,且氧化峰电位比未修饰电极分别降低 $250, 140 \text{ mV}$ 。线性范围上限达 $80 \mu\text{mol/L}$,使用多次后电极能完全复原,尿酸存在时亦不干扰。Barrado 等^[45]用 $\text{FeOOH-SiO}_2\text{-C}$ 作为传感器器件检测 As(V) ,在 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 范围内传感器可以作为选择性电极进行检测,其检测限为 $4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。刘有芹等^[46-48]分别制备了钴氢氧化物、镍氢氧化物修饰玻碳电极,并研究了 H_2O_2 的电化学行为。分别讨论了两种氧化物的成膜机理,提出膜氧化峰电流与催化氧化峰电流均受扩散控制,在相应浓度范围内,峰电流对 H_2O_2 浓度呈良好的线性关系。

3 展望

羟基氧化物由于其结构、性能优势在吸附或催化电活性物质,实现电信号的放大方面越来越受到研究者重视。目前, Wang 等^[49]用 FeOOH 修饰玻碳电极对葡萄糖检测,该修饰电极能更有效降低过电位,氧化峰电位较低,峰电流较高,稳定性、重现性好,灵敏度高。文颖等^[50]研究了乙醇在碳纳米管电

沉积钯修饰电极的电催化氧化。碳纳米管因有较大的比表面积具优良的吸附活性,以及高度分散在碳纳米管上的钯具高效的电催化性能,使两者共同修饰的电极更能有效电催化氧化乙醇。Gong 等^[50]利用电沉积的方法合成纳米 Pt-Ni/Al LDH 修饰的玻碳电极,并利用该修饰电极作为固相萃取装置对甲基对硫磷进行了检测,该修饰电极比 Ni/Al LDH 修饰的玻碳电极的氧化峰电流高 10 倍,检出限为 0.6ng/mL。如果将羟基氧化物以及贵金属或者金属氧化物两者的特性有效结合,共同修饰电极,用电化学方法研究,那么就能够找到具有电催化性能的新型材料。具体来说,以下 3 个问题将是本方向研究的热点:(1) 负载型羟基氧化物材料的合成,寻求更加简单、可控、环境友好的合成方法有效制备负载型羟基氧化物;(2) 修饰电极的制备,修饰电极的制备是电化学工作的先决条件,修饰电极制备的成功与否将直接关系下面电化学曲线的解析;(3) 电化学性能图谱解析,通过循环伏安法研究合成材料和目标物相互作用机制,利用交流阻抗研究电极表面对目标物的吸附,利用计时电流法研究合成材料的稳定性。

随着电催化性能研究进一步深入,也会促进新的负载材料不断出现,并促成负载型羟基氧化物研究进一步发展。

参考文献 (References)

- [1] Li J P, Yu Q L, Peng T Z. Electrocatalytic oxidation of hydrogen peroxide and cysteine at a glassy carbon electrode modified with platinum nanoparticle-deposited carbon nanotube[J]. *Analytical Sciences*, 2005, 21 (4): 337-381.
- [2] Fei S D, Chen J H, Yao S Z, et al. Electrochemical behavior of L-cysteine and its detection at carbon nanotube electrode modified with platinum[J]. *Analytical Biochemistry*, 2005, 339(1): 29-35.
- [3] Diep V C, Sun L S, James A C. Optimization of the dispersion of gold and platinum nanoparticles on indium tin oxide for the electrocatalytic oxidation of cysteine and arsenite [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(11): 2188-2194.
- [4] Casella I G. Electrodeposition of cobalt oxide films from carbonate solutions containing Co(II)-tartrate complexes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 520(1-2): 119-125.
- [5] Casella I G, Gatta M. Study of the electrochemical deposition and properties of cobalt oxide species in citrate alkaline solutions [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 534(1): 31-38.
- [6] 王建强, 郭平均, 乔明华. Ru/AlOOH 催化剂的制备、表征及其苯选择加氢反应的研究[J]. *化学学报*, 2004, 62(18): 1765-1770.
Wang Jianqiang, Guo Pingjun, Qiao Minghua. *Acta Chimica Sinica*, 2004, 62(18): 1765-1770.
- [7] Dube P, Brossard L, Menard H. Electrocatalytic hydrogenation on composite nickel-aluminum hydroxide catalysts in a dynamic cell [J]. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne Dechimie*, 2002, 80 (4): 345-349.
- [8] Duskocil E J, Mueller G M. Role of Cs promotion of Ag/AlOOH catalysts for the epoxidation of 1,3-butadiene: Effects on surface acidity and basicity[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 234 (1): 143-150.
- [9] Liu H, Deng J, Li W. Synthesis of nickel nanoparticles supported on boehmite for selective hydrogenation of p-nitrophenol and p-chloroni-trobenzene[J]. *Catalysis Letters*, 2010, 137(3-4): 261-266.
- [10] Kurosch R, Lorenz P, Meiera B. Lysozyme and bovine serum albumin adsorption on uncoated silica and AlOOH-coated silica particles: The influence of positively and negatively charged oxide surface coatings[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(21): 4351-4357.
- [11] Yu X X, Cheng B, Jaroniec M. Synthesis of hierarchical flower-like AlOOH and TiO₂/AlOOH superstructures and their enhanced photocatalytic properties[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113 (40): 17527-17535.
- [12] Yan W F, Ma Z, Mahurin S M. Novel Au/TiO₂/Al₂O₃ center dot xH₂O catalysts for CO oxidation[J]. *Catalysis Letters*, 2008, 121(3-4): 209-218.
- [13] Sakthivel R, Das B, Satpati B. Gold supported iron oxide-hydroxide derived from iron ore tailings for CO oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(13-14): 6577-6581.
- [14] Milone C, Crisafulli C, Ingoglia R. A comparative study on the selective hydrogenation of alpha, beta unsaturated aldehyde and ketone to unsaturated alcohols on Au supported catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2007, 122(3-4): 341-351.
- [15] Wu W C, Wang S L, Tzou Y M. The adsorption and catalytic transformations of chromium on Mn substituted goethite [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 75(3-4): 272-280.
- [16] Hu J, Lo I M C, Chen G H. Performance and mechanism of chromate (VI) adsorption by delta-FeOOH-coated maghemite (gamma-Fe₂O₃) nanoparticles [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 58 (1): 76-82.
- [17] Song L M, Zhang S J. Formation of alpha-Fe₂O₃/FeOOH nanostructures with various morphologies by a hydrothermal route and their photocatalytic properties [J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 348(1-3): 217-220.
- [18] Larese-Casanova P, Cwiertny D M, Scherer M M. Nanogoethite formation from oxidation of Fe(II) sorbed on aluminum oxide: Implications for contaminant reduction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(10): 3765-3771.
- [19] Yang L, Hu C, Nie Y L. Surface acidity and reactivity of beta-FeOOH/Al₂O₃ for pharmaceuticals degradation with ozone: In situ ATR-FTIR studies[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, 97(3-4): 340-346.
- [20] Nie Y L, Hu C, Qu J H. Photoassisted degradation of endocrine disruptors over CuOx-FeOOH with H₂O₂ at neutral pH [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 87(1-2): 30-36.
- [21] Yamashita H, Harada M, Misaka J. Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted TiO₂ catalysts: Fe ion-implanted TiO₂ [J]. *Catalysis Today*, 2003, 84(3-4): 191-196.
- [22] Piera E, Tejedor-Tejedor M I, Zorn M E, et al. Relationship concerning the nature and concentration of Fe (III) species on the surface of TiO₂ particles and photocatalytic activity of the catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 46(4): 671-685.
- [23] Ohno T, Miyamoto Z, Nishijima K. Sensitization of photocatalytic activity of S- or N-doped TiO₂ particles by adsorbing Fe³⁺ cations[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 302(1): 62-68.
- [24] Xing M Y, Zhang J L, Chen F. Photocatalytic performance of N-doped TiO₂ adsorbed with Fe³⁺ ions under visible light by a redox treatment[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(29): 12848-12853.
- [25] Rawal S B, Chakraborty A K, Lee W I. Heterojunction of FeOOH and TiO₂ for the formation of visible light photocatalyst [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2009, 30(11): 2613-2616.

- [26] Kaneko K. Anomalous micropore filling of NO on γ -FeOOH dispersed activated carbon fibers[J]. *Langmuir*, 1987, 3(3): 357-363.
- [27] Bashkova S, Bandoz T J. Adsorption/reduction of NO₂ on graphite oxide/iron composites [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(24): 10884-10891.
- [28] 董永平, 张超, 张千锋. 间苯二酚在金纳米粒子/碳纳米管修饰电极上的电化学行为[J]. 分析科学学报, 2010, 26(3): 329-331.
Dong Yongping, Zhang Chao, Zhang Qianfeng. *Journal of Analytical Science*, 2010, 26(3): 329-331.
- [29] 贺艳斌. 纳米金修饰电极的电化学研究 [J]. 广州化工, 2009, 37(9): 102-103.
He Yanbin. *Guangzhou Chemical Industry and Technology*, 2009, 37(9): 102-103.
- [30] 钱功明, 杨昌柱, 张敬东. 纳米铂修饰玻碳电极对邻苯二酚的电化学氧化及测定[J]. 分析科学学报, 2010, 26(1): 83-86.
Qian Gongming, Yang Changzhu, Zhang Jingdong. *Journal of Analytical Science*, 2010, 26(1): 83-86.
- [31] 上官灵芝, 乔洁, 郭玉晶, 等. 电沉积纳米钨修饰玻碳电极对甲醛的电催化氧化[J]. 武汉大学学报: 理学版, 2008, 54(6): 661-664.
Shangguan Lingzhi, Qiao Jie, Guo Yujing, et al. *Journal of Wuhan University: Natural Science Edition*, 2008, 54(6): 661-664.
- [32] 文颖, 李燕, 林媛璟, 等. 碳纳米管上电沉积钨对乙醇的电催化氧化研究[J]. 应用化工, 2009, 38(4): 532-536.
Wen Ying, Li Yan, Lin Yuanjing, et al. *Applied Chemical Industry*, 2009, 38(4): 532-536.
- [33] 丁海云, 周晔, 张树静, 等. 纳米铜修饰玻碳电极的制备及其对葡萄糖的催化氧化[J]. 分析化学研究简报, 2008, 36(6): 839-842.
Ding Haiyun, Zhou Ye, Zhang Shujing, et al. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2008, 36(6): 839-842.
- [34] 赵国华, 胡惠康, 李楹, 等. 氧化物修饰电极降解有机污染物的电催化特性[J]. 中国环境科学, 2003, 23(4): 385-389.
Zhao Guohua, Hu Huikang, Li Ying, et al. *China Environmental Science*, 2003, 23(4): 385-389.
- [35] 尉艳, 刘红英, 李茂国, 等. CeO₂ 纳米晶包裹碳纳米管修饰电极对特布他林的电催化测定[J]. 分析实验室, 2008, 27(5): 1-4.
Wei Yan, Liu Hongying, Li Maoguo, et al. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2008, 27(5): 1-4.
- [36] 张冀, 刘蕾, 张荣庆, 等. 氧化物修饰电极及其在电化学处理有机废水中的应用[J]. 化工进展, 2006, 25(12): 1395-1399.
Zhang Ji, Liu Lei, Zhang Rongqing, et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2006, 25(12): 1395-1399.
- [37] 王亚珍, 陈飞, 吴天奎. Nano-TiO₂ 修饰金电极对 NO₂⁻ 的电化学检测 [J]. 江汉大学学报: 自然科学版, 2005, 33(4): 26-28.
Wang Yazhen, Chen Fei, Wu Tiankui. *Journal of Jiangnan University: Natural Sciences*, 2005, 33(4): 26-28.
- [38] Ni F, Wang Y L, Zhang D D, et al. Electrochemical oxidation of epinephrine and uric acid at a layered double hydroxide film modified glassy carbon electrode and its application[J]. *Electroanalysis*, 2010, 22(10): 1130-1135.
- [39] Shao M F, Han J B, Shi W Y, et al. Layer-by-layer assembly of porphyrin/layered double hydroxide ultrathin film and its electrocatalytic behavior for H₂O₂ [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(8): 1077-1080.
- [40] Gong J M, Wang L Y, Song D D, et al. Stripping voltammetric analysis of organophosphate pesticides using Ni/Al layered double hydroxides as solid-phase extraction [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2009, 25(2): 493-496.
- [41] Li M G, Ni F, Wang Y L, et al. Sensitive and facile determination of catechol and hydroquinone simultaneously under coexistence of resorcinol with a Zn/Al layered double hydroxide film modified glassy carbon electrode[J]. *Electroanalysis*, 2009, 12(13): 1521-1526.
- [42] Hu C C, Liao S C, Chang K H, et al. Electrochemical characterization of MnOOH-carbon nanocomposite cathodes for metal-air batteries: Impacts of dispersion and interfacial contact [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(21): 7259-7263.
- [43] Jafarian M, Mahjani M G, Heli H, et al. A study of the electro-catalytic oxidation of methanol on a cobalt hydroxide modified glassy carbon electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(23): 3423-3429.
- [44] Shakkthivel P, Chen, S M. Simultaneous determination of ascorbic acid and dopamine in the presence of uric acid on ruthenium oxide modified electrode[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2007, 22(8): 1680-1687.
- [45] Barrado E, Rodriguez J A, Quinaz M B, et al. Tubular potentiometric detector used to determine As (V) in sediment extracts by flow injection [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2006, 86(8): 563-572.
- [46] 刘有芹, 沈含熙. 钴氢氧化物修饰玻碳电极的镀膜/循环伏安法制备及其电化学行为[J]. 化学学报, 2004, 62(20): 2067-2072.
Liu Youqin, Shen Hanxi. *Acta Chimica Sinica*, 2004, 62 (20): 2067-2072.
- [47] 刘有芹, 沈含熙. 镍氢氧化物修饰玻碳电极的制备及其电化学行为 [J]. 分析科学学报, 2005, 21(4): 378-380.
Liu Youqin, Shen Hanxi. *Journal of Analytical Science*, 2005, 21(4): 378-380.
- [48] 刘有芹, 刘六战, 沈含熙. 氢氧化钴修饰玻碳电极的制备及其电化学行为[J]. 分析测试学报, 2004, 23(6): 9-13.
Liu Youqin, Liu Liuzhan, Shen Hanxi. *Journal of Instrumental Analysis*, 2004, 23(6): 9-13.
- [49] Wang N, Cao X. A novel non-enzymatic electrochemical glucose sensor modified with FeOOH nanowire [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(11): 1581-1584.
- [50] 文颖, 李燕, 许东芳, 等. 碳纳米管上电沉积钨对乙醇的电催化氧化研究[J]. 应用化工, 2009, 38(4): 532-536.
Wen Ying, Li Yan, Xu Dongfang, et al. *Applied Chemical Industry*, 2009, 38(4): 532-536.
- [51] Gong J M, Wang L Y, Miao X J, et al. Efficient stripping voltammetric detection of organophosphate pesticides using nanopointerminated Ni/Al layered double hydroxides as solid-phase extraction[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(11): 1658-1661.

(责任编辑 张军, 岳臣)

《科技导报》“综述文章”栏目征稿

“综述文章”栏目发表对当前自然科学有关学科领域的研究热点、前沿分支发展现状及动向的评述性文章。要求在所属学科领域从事比较深入研究的一线科研人员在研读相当数量文献资料的基础上, 全面、深入、系统地论述该领域的问题, 并对所综述的内容进行归纳、分析、评价, 以反映作者的观点和见解。在线投稿: www.kjdb.org。