

# Synthesis and Characterization of $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnS Magnetic-Fluorescent Composite Nanoparticles

Ying-fa Shi, Wei Wang, Ke-zheng Chen\*

College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science & Technology Qingdao China

Email: shiyingfa123@163.com

**Abstract:** The magnetic-fluorescent  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnS multifunctional nanoparticles were currently prepared with in situ process and their properties and applications were investigated and discussed. Nanosized magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles with average size of about 5-10 nm were firstly prepared by coprecipitation method and oxidized to  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which were surface modified with sodium citrate. Zn and S sources were then added to obtain  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnS composite nanoparticles. The average size of the composite nanoparticles was about 100-200 nm. The obtained magnetic fluorescent  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnS composite nanoparticles were characterized by TEM, SEM, magnetometer and fluorescence spectrum (FL), respectively, and in vitro cytotoxicity towards human cervical carcinoma Hela cells were determined by MTT assay.

**Keywords:** magnetic nanoparticle;  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ZnS; in vitro cytotoxicity

## $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnS 磁性-荧光纳米复合粒子的 制备与表征

石盈法, 王 玮, 陈克正\*

青岛科技大学 材料科学与工程学院, 青岛 山东 中国 266042

E-mail: shiyingfa123@163.com

**摘 要:** 本文通过原位复合生成法制备了  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnS 磁性-荧光纳米复合粒子, 并对其磁性能和荧光性能进行了研究和表征。首先采用化学共沉淀法制得粒径约 5-10 nm 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子, 进一步将其氧化为  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 并用柠檬酸钠对其进行表面修饰。然后, 加入锌源和硫源, 获得粒径为 100-200 nm 的  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnS 纳米复合粒子。产物形貌通过 TEM、SEM 进行表征, 磁性能和荧光性能分别借助磁性能测量系统和荧光光谱仪进行分析。采用 MTT 法研究了其对人宫颈癌细胞 (Hela 细胞) 的体外细胞毒性。

**关键词:** 磁性纳米粒子;  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ZnS; 细胞毒性

### 1 引言

多功能纳米材料可同时具备多种优良性能, 在生物医学领域有着越来越多的应用。在各种多功能纳米材料中, 磁性荧光纳米材料是人们研究的热点, 该类材料将磁性能和荧光性能结合在一起, 使其在生物成像、细胞标记、药物载体及肿瘤热疗等方面得到应用。

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (50672039, 50902077); 山东省自然科学基金重点资助项目 (2009ZRB01420)

超顺磁性的纳米粒子因为具有分散性好、粒径微小、悬浮性好和可控制性而在蛋白质固定、细胞分离和作为靶向药物的载体方面<sup>[1,2,3]</sup>越来越受到人们的重视。由于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的纳米粒子在尺寸小于 20 nm 时会表现出超顺磁性, 这使得它们在磁场中具有可控性, 在无磁场存在时又不易发生团聚, 以上的特性使其在体内和体外实验中有着广泛的应用。 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 超顺磁性纳米粒子具有较强的磁性和良好的稳定性, 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子相比不易被氧化, 对环境适应性更强。

量子点又称为半导体纳米微晶，可在激发光照射下发出荧光，因此具有良好的荧光性能，可应用于生物标记与成像、荧光生物探针、基因测序等方面<sup>[4,5,6]</sup>。与有机荧光染料相比，量子点具有以下几方面优势。首先，量子点具有连续而宽的发射光光谱，所发出的荧光不易被生物组织的自发荧光所淹没；其次，量子点荧光的抗漂白性和寿命长度都明显优于有机荧光染料；第三，ZnS 半导体量子点发出的荧光具有尺寸依赖性，可通过控制其粒径尺寸来调控其发出的荧光波长；第四，ZnS 量子点的生物相容性更好，尤其是经过各种表面修饰之后，可以进行特异性连接，细胞毒性低，对生物体危害小，可进行生物活体及细胞标记和检测，而传统的有机荧光染料一般毒性较大，生物相容性差<sup>[7,8,9]</sup>。与有机染料相比，ZnS 量子点更容易实现与生物分子及药物的耦合，这使得它们易于多种多样的功能化，在生物医学上的应用更加灵活多样。磁性荧光材料进行活体实验时，可利用磁场将磁性荧光材料控制在目标区域，然后利用荧光成像技术进行生物成像。

如何将超顺磁性纳米粒子和量子点结合起来，得到既有荧光效应又可利用磁场控制的复合粒子，是现阶段科研工作者研究的热点。本文以柠檬酸钠修饰的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子为种子，利用 ZnS 在其表面的原位复合制备出了  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  磁性-荧光纳米复合粒子，实验方法简单，易于操作，制备出的荧光磁性复合纳米粒子粒径在 100-200 nm 之间，并具有良好的磁性和荧光双功能。

## 2 实验

### 2.1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$ 复合粒子的制备

#### 2.1.1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的制备

将 20 ml 浓度为  $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{FeCl}_3$  与 80 ml 氨化水加入到四口烧瓶中，将 0.56 g  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  加入到四口烧瓶中，待  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  完全溶解后再加入 10 ml 浓度为  $6.53\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，以 850 rpm 匀速搅拌

15 min；反应结束后移去上层清液，氨化水清洗 4 次；加入 50 ml 浓度为  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{HNO}_3$ ，以 850 rpm 匀速搅拌 15 min，静置 4 h；除去上层清液，加入 50 ml 浓度为  $0.17\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液，升温至  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ，以 850 rpm 匀速搅拌 15 min；待沉淀后移去上层清液，沉淀置于通风橱内干燥 12 小时；用  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{HNO}_3$  清洗 4 次；向沉淀中加入浓度为  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的柠檬酸钠溶液 15 ml，在  $90\text{ }^\circ\text{C}$  下以 1000 rpm 的转速搅拌 15 min；冷却后移去上层清液，用丙酮清洗数次，每次加入少许水，以除去溶液中多余的柠檬酸钠，最后将沉淀分散于水，保存待用。

#### 2.1.2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$ 纳米复合粒子的制备

配制浓度为  $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  乙二醇溶液 50 ml，将上面制得的柠檬酸钠修饰的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子加入其中超声分散 15 min，将溶液转入四口烧瓶中搅拌。配制浓度为  $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的硫脲乙二醇溶液 50 ml，加入四口烧瓶中，油浴加热到  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ，1000 rpm 搅拌，反应 3 小时。待反应溶液变色，使溶液自然冷却至室温，磁铁吸引分离。用氨化水洗涤沉淀四次，得到最终产物。

## 2.2 物性分析测试

采用日本理学 (Rigaku) 株式会社 X-射线衍射仪 (XRD) 分析样品组成，采用日本电子公司 (JEOL) JEM-2000EX 透射电子显微镜 (TEM) 和 JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析样品形貌；Hitachi F-4600 荧光光谱仪分析样品荧光性能；采用 Quantum Design MPMS (SQUID) XL-5 磁学测量系统研究样品的磁性能；红外光谱 (FTIR) 采用德国布鲁克公司 BRUKER TENSOR-27 红外光谱仪记录；细胞毒性实验采用上海科华公司 ST-360 全自动酶标仪进行测试。

## 3 结果及讨论

### 3.1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$ 纳米复合粒子的相组成

图 1 显示的是  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  纳米复合粒子的 XRD

谱图。此图中  $2\theta$  角在  $35.6^\circ$ 、 $43.2^\circ$ 、 $53.7^\circ$ 、 $57.2^\circ$ 、 $62.9^\circ$  处的衍射峰分别对应  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的 (311)、(400)、(422)、(511)、(440) 晶面；此图与  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的标准 X 射线衍射卡 JCPDS (39-1346) 的数据一致。而  $2\theta$  角在  $28.5^\circ$ 、 $47.5^\circ$  和  $56.2^\circ$  的衍射峰分别对应于闪锌矿 ZnS 的 (111)、(220) 和 (311) 晶面；此图与标准 X 射线衍射卡 JCPDS (05-0566) 的数据一致。

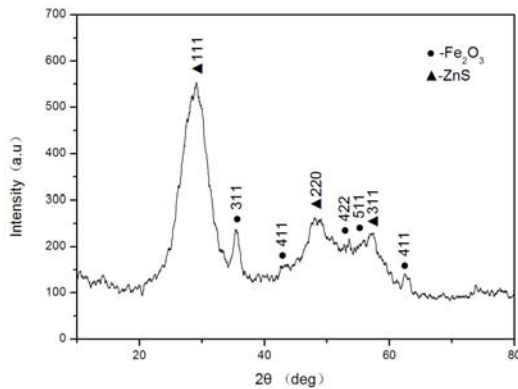


Figure 1 XRD pattern of the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  composite nanoparticles  
图 1  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  纳米复合粒子的粉末 X 射线衍射谱图

由图中可以看到，衍射峰有明显的宽化现象，其中 ZnS 的 (111) 晶面所对应的强峰宽化为一个又宽

又高的单峰，而在  $2\theta$  角为  $57^\circ$  附近，ZnS (311) 晶面和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (511) 晶面所对应的两个较弱的峰相互叠加强度加大，峰的高度和 ZnS (220) 晶面对应的强峰相当。这两个衍射峰间的波谷因为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的 (422) 晶面的存在而抬高了。在  $2\theta$  角为  $35^\circ$ 、 $43^\circ$ 、 $63^\circ$  附近为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的三个明显特征峰，分别对应 (311)、(400)、(440) 晶面。

### 3.2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$ 纳米复合粒子的形貌分析

利用 TEM 对  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  纳米复合粒子的形貌及粒度进行观察。

图 2 (a,b) 是  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  纳米复合粒子的 TEM 照片，(c) 为选区电子衍射图片。由图(a)可见，制得的复合粒子呈规则的球形，分散较好，粒径范围在 100-200 nm 之间。观察其衬度后可认为，所制得的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  纳米复合粒子并非核壳结构。从图(c)可知，合成的复合粒子为多晶。

采用 SEM 进一步对复合粒子的形貌进行分析(图 2d, e)，观察结果与 TEM 一致。此外，在高放大倍数的 SEM 照片图 2(e)中，可以清楚地看到球形粒子的表面凹凸不平，推测该球形复合粒子是由更小的纳米粒子组成的二次粒子，这进一步表明，所制得的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  纳米复合粒子为非核壳结构。

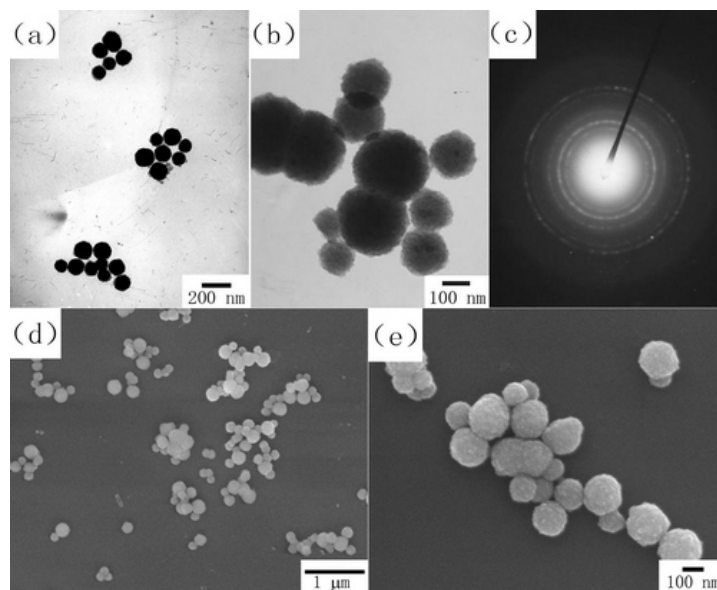


Figure 2 TEM images (a, b), SAED pattern (c), and SEM images of the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  composite nanoparticles(d) $\times 20000$ , (e) $\times 70000$   
图 2  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  纳米复合粒子的 TEM 图片(a)、(b)和选区电子衍射图片(c)，SEM 图片(d) $\times 20000$ ，(e) $\times 70000$

### 3.3 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$ 纳米复合粒子的荧光性能

图3是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$ 纳米复合粒子在可见光范围内的荧光光谱。由图可见,在436 nm入射光的激发下,该 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$ 纳米复合粒子的发射光谱范围位于500-600 nm,在波长为555 nm处存在一个峰值。从图中可以看出,该磁性-荧光复合纳米粒子的荧光特性为半峰宽窄,荧光光谱连续,光谱范围宽。这说明,与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合后,ZnS的发光性能并没有被削弱,该纳米复合粒子仍然有优异的荧光性能。

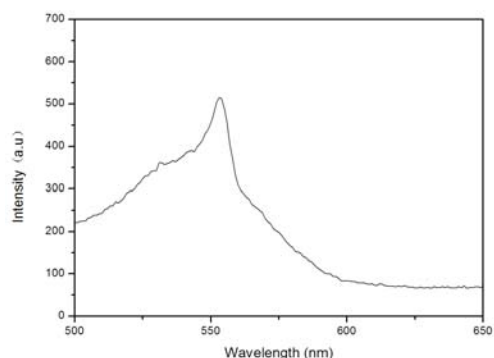


Figure 3 Fluorescence spectrum of the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  composite nanoparticles ( $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$ )

图3  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  纳米复合粒子的荧光光谱 ( $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$ )

### 3.4 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$ 纳米复合粒子的磁性能分析

从图4中可以发现,随着外加磁场强度的增大,样品的磁化强度值相应增大;当外加磁场增大到5000Oe左右时,继续增大外加磁场强度,样品磁化强度值保持不变,即达到磁饱和。此外,磁化曲线为一条过原点的单一曲线,说明当外加磁场为0时,此样品几乎没有剩磁和矫顽力,即具有超顺磁性。通过外推法求得所制备样品的饱和磁化强度1.5 emu/g,剩磁几乎为零。

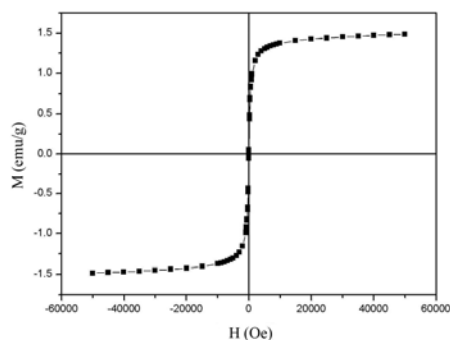


Figure 4 M-H curve of the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  composite nanoparticles

图4  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  纳米复合粒子的磁化曲线

### 3.5 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$ 纳米复合粒子的形成机理分析

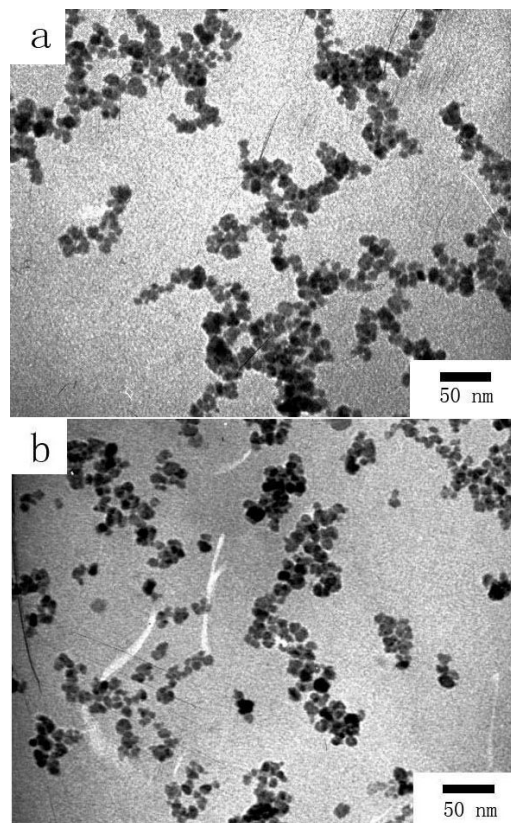


Figure 5 TEM images of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles (a) unmodified and (b) modified by sodium citrate

图5  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的 TEM 照片(a)未经柠檬酸钠修饰(b)经柠檬酸钠修饰

为了研究 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$ 纳米复合粒子的形成机理,采用TEM和FTIR对柠檬酸钠修饰前后的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子进行了表征。

由共沉淀法制得的纳米粒子一般都比较小,其平均粒径在5-10 nm左右,且粒径还受到溶液pH值和搅拌速度的影响。

图5b为柠檬酸钠修饰的纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子的TEM图片,与未经修饰的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子相比(图5a),柠檬酸钠修饰之后的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子分散性比较好,这是因为柠檬酸钠在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子表面形成了一层正电荷,使得 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子相互排斥而减少了团聚,分散性增加。

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的FTIR谱图如图6所示。由图

可见,与未经修饰的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子相比,柠檬酸钠修饰后的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的红外峰在  $1619\text{ cm}^{-1}$  处有着明显的加强,这是因为修饰后的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子表面由柠檬酸钠与氧化铁形成了  $\text{-COOFe}$  基团,使得红外吸收增强了<sup>[10][11]</sup>。

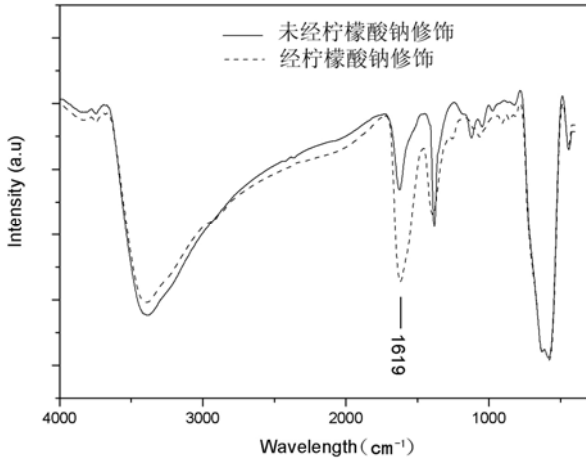


Figure 6 IR spectra of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles  
图 6  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的红外图谱

根据以上结果,可对  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  纳米复合粒子的形成机理做如下推测(图 7):首先,柠檬酸钠的  $\text{-COO}$  与  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的表面相结合,使得柠檬酸钠上的一部分  $\text{-COO}$  和  $\text{-OH}$  分布于  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的表面,令其表面带负电,有利于吸引  $\text{Zn}^{2+}$ ,随着硫脲的加入, $\text{ZnS}$  逐渐在  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子的表面成核、长大,继而形成较小的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  纳米复合粒子,较小的复合粒子在  $\text{ZnS}$  纳米晶逐渐长大的过程中相互聚集,最后形成较大的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  纳米复合粒子,这正符合了 SEM 照片中的纳米粒子表面粗糙且凹凸不平的特点。

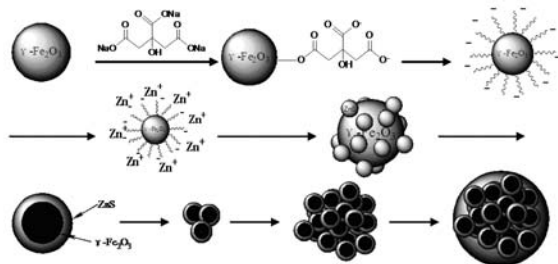


Figure 7 Schematic illustration of formation mechanism  
of the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  composite nanoparticles  
图 7  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  纳米复合粒子的形成机理图

### 3.6 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$ 纳米复合粒子的细胞毒性

采用 MTT 法测定细胞毒性。

取对数生长期的 HeLa 细胞接种于 96 孔培养板,培养 24h 待细胞贴壁后,吸取上层清液,加入掺有  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  纳米复合粒子的培养液,培养 4h 后,加入 MTT,采用酶标仪在  $490\text{ nm}$  处测各孔光吸收度 (OD),计算各组细胞增殖率。组 (1) 的复合纳米粒子的浓度为  $1.763\text{ }\mu\text{g/ml}$ ,以后各组浓度均为前一组的 20%,下图为各组细胞的增殖率。

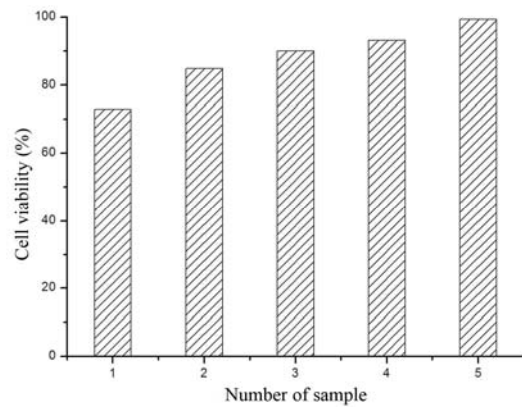


Figure 8 In vitro cytotoxicity of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  composite nanoparticles towards HeLa cells

(determined by the MTT assay)  
图 8  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  纳米复合粒子对 HeLa 细胞的体外细胞毒性 (MTT 法)

由图 8 可知,所制备的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  纳米复合粒子的细胞毒性比较小,在  $0.0028\sim 1.763\text{ }\mu\text{g/ml}$  的浓度范围内,HeLa 细胞的增殖率为  $99.36\%\sim 72.93\%$ ,生物相容性良好。

### 4 结语

以共沉淀法制得的柠檬酸钠修饰的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子为种子,采用原位复合法制得  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$  纳米复合粒子。该复合粒子粒径在  $100\sim 200\text{ nm}$  之间,分布较为均匀。复合粒子表面并未进行修饰,即在细胞毒性试验中表现出来比较好的生物相容性,为其在细胞成像及标记等方面的应用提供了可能性。

### References (参考文献)

- [1] Desheng Wang, Jibao He, Nista Rosenzweig, Zeev Rosenzweig. Superparamagnetic  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Beads-CdSe/ZnS Quantum Dots Core-Shell Nanocomposite Particles for Cell Separation [J]. *Nano Letters*, 2004, 4(3): 409-413
- [2] James A. Ritter, Armin D. Ebner, Karen D. Daniel, Krystle L. Stewart. Application of High Gradient Magnetic Separation Principles to Magnetic Drug Targeting [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 280(2-3): 184-201
- [3] Tapan K. Marco A. Morales, et al. Iron Oxide Nanoparticles for Sustained Delivery of Anticancer Agents [J]. *Molecular Pharmaceutics*, 2005, 2(3): 194-205
- [4] Aiping Liu. *Fluorescence Principles and Practice for Cell Biology* [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2007  
刘爱平. *细胞生物学荧光技术原理和应用* [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2007
- [5] Hong-Qi Chen, Lun Wang, Yan Liu, et al. Preparation of a Novel Composite Particle and Its Application in the Fluorescent Detection of Proteins [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 385(8): 1457-1461
- [6] Chun-Yang Zhang, Hsin-Chih Yeh, Marcos T. Kuroki, et al. Single-quantum-dot-based DNA Nanosensor [J]. *Nature Materials*, 2005, 4(11): 826-831
- [7] Xiaohu Gao, Yuanyuan Cui, Richard M Levenson, et al. In Vivo Cancer Targeting and Imaging with Semiconductor Quantum Dots [J]. *Nature Biotechnology*, 2004, 22(8): 969-976
- [8] Jyoti K Jaiswal, Hedi Mattoussi, J. Matthei Sanford M. Simon. Long-term Multiple Color Imaging of Live Cells Using Quantum Dot Bioconjugates [J]. *Nature Biotechnology*, 2002, 21(1): 47-51
- [9] Ute Resch-Genger, Markus Grabolle, Sara Cavaliere-Jaricot, et al. Quantum Dots Versus Organic Dyes as Fluorescent Labels [J]. *Nature Methods*, 2008, 5(9): 763-775
- [10] Repeng Fu, Wang W, Rongjiang Han, Kezheng Chen. Preparation and Characterization of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  Composite Particles [J]. *Material Letters*, 2008, 62(25): 4066-4068
- [11] Hironori Lida, Takuya Nankanishi, Tetsuya Osaka. Surface Modification of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticles with Aminopropylsilyl Groups and Interparticle Linkage with  $\alpha, \omega$ -dicarboxylic Acids [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51 (5): 855-859