

3-氨基-1,2,4-三氮唑自组装膜对黄铜的缓蚀作用

徐群杰^{1,*} 万宗跃^{1,2} 印仁和² 朱律均^{1,2}
 曹为民² 周国定¹ 林昌健³

¹ 上海电力学院环境工程系, 国家电力公司热力设备腐蚀与防护重点实验室, 上海 200090;
² 上海大学理学院化学系, 上海 200444; ³ 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建厦门 361005)

摘要: 3-氨基-1,2,4-三氮唑(ATA)是一种环境友好型金属处理剂, 以其在黄铜表面制备了自组装单分子膜(SAMs), 用电化学方法研究 ATA SAMs 对黄铜的缓蚀作用及其吸附行为。结果表明, ATA 分子易在黄铜表面形成稳定的 ATA SAMs, SAMs 抑制了黄铜的阳极氧化过程, 改变了电极表面的双电层结构, 固/液界面双电层电容明显降低, 有良好的缓蚀效果。研究结果还表明, ATA 的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温式, 吸附机理是典型的化学吸附。

关键词: 黄铜; ATA; 自组装单分子膜; 缓蚀; 吸附

中图分类号: O646.6

Inhibition Action of the Self-Assembled Monolayers of 3-Amino-1,2,4-triazole on Brass

XU Qun-Jie^{1,*} WAN Zong-Yue^{1,2} YIN Ren-He² ZHU Lü-Jun^{1,2}
 CAO Wei-Min² ZHOU Guo-Ding¹ LIN Chang-Jian³

(¹Key Laboratory of State Power Corporation of China in Corrosion and Protection for Thermal Power Equipments, Department of Environment Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, P. R. China; ²Department of Chemistry, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China; ³State Key Laboratory of Solid Surface Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: The anticorrosion and inhibiting mechanism for the self-assembled monolayers (SAMs) of 3-amino-1,2,4-triazole (ATA) on the surface of brass had been investigated by electrochemical method, as well as its adsorption behavior. The results indicated that ATA was liable to interact with brass forming SAMs on the surface of brass. The SAMs changed the structure of the electric-double layer. The SAMs restrained the process of anodic oxidation and had well anticorrosion effect. It was in good agreement with the results by EIS and polarization curve methods. The results from electrochemical measurements indicated that the corrosion resistance for brass electrode was improved by the ATA SAMs. Adsorption of the ATA SAMs was found to follow the Langmuir's adsorption isotherm, and the adsorption mechanism was typical chemisorption.

Key Words: Brass; ATA; SAMs; Anticorrosion; Adsorption

自组装单分子膜(SAMs)是在固体基底表面上借助化学键合自发地形成的有序分子膜。将缓蚀剂分子自组装在金属表面, 形成致密、有序的单分子膜

即可阻挡环境介质对基底的侵蚀, 保护基底金属免遭腐蚀。传统水处理缓蚀剂往往用量较少, 外界环境的微小变化就会对使用体系造成较大影响, 并对研

Received: June 29, 2007; Revised: September 4, 2007; Published on Web: October 10, 2007.

* Corresponding author. Email: xuqunjie@shiep.edu.cn; Tel: +8621-65430410-247.

国家自然科学基金(20406009, 50371053)、上海市曙光计划(04SG55)、上海市教委重点项目(06ZZ67)、上海市科技攻关计划(062312045)、厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题(200512)及上海市重点学科建设项目(P1304)资助

究缓蚀机理增加很大难度,且传统水处理缓蚀剂的毒性较大,环境污染严重,缓蚀效率及作用机理有待进一步探讨。在金属基底上组装一层紧密排列的缓蚀剂单分子膜后,可以大大提高缓蚀效率,拓宽了缓蚀剂的应用范围^[1-9]。工业上常常使用铜或铜合金等金属材料,如在其表面制备自组装单分子膜可有效而简便地防止腐蚀的发生^[10-15]。然而就工业上应用广泛的铁、铜、锌等金属而言,于其表面自组装防腐蚀性的单分子膜技术还很不成熟,亟待进一步开发探索^[11-20]。

3-氨基-1,2,4-三氮唑(ATA)(结构式如图1)是一种用途广泛的有机合成中间体,也是用于测定人体蛋白质中色氨酸含量的特种生化试剂。由于其光敏性以及生物活性而被广泛用于抗菌素类药物、三唑类偶氮染料、感光材料、内吸性杀菌剂以及植物生长调节剂的合成与制备。同时 ATA 具有很强的螯合性,是一种有效的环境友好型金属缓蚀剂, El-Sayed 等^[21]研究表明, ATA 对于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中铜的腐蚀具有很好的缓蚀效果。ATA 在黄铜表面自组装 SAMs 的研究目前尚未见报道,本文用电化学方法对 ATA 在黄铜表面形成的 SAMs 进行研究,同时研究了 ATA 的吸附行为及机理。

1 实验部分

1.1 测量方法

ATA 为分析纯(上海嘉辰化工有限公司),所用溶液均用去离子水配制。实验在三电极体系中进行,工作电极为未组装和组装 ATA SAMs 的 HS70-1 黄铜电极,辅助电极和参比电极分别为 Pt 电极和饱和甘汞电极(SCE)。电化学测量使用 CHI660B 型电化学工作站(上海辰华仪器公司),循环伏安测量电位范围 -1.0 - 1.0 V, 扫描速率 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 交流阻抗测量频率范围为 100 kHz - 0.05 Hz, 交流激励信号峰值为 5 mV; 极化曲线扫描速率 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描电位 -0.8 - -0.4 V; 微分电容曲线根据在各电位下测

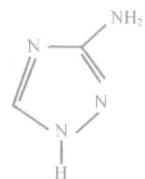


图 1 ATA 的结构示意图

Fig.1 The structure of ATA
ATA: 3-amino-1,2,4-triazole

得的交流阻抗谱拟合而得。本文所示电位均相对于 SCE。

1.2 电极的前处理及自组装膜的制备

黄铜电极用环氧树脂密封,工作面积 0.35 cm^2 , 表面经 1#-6# 金相砂纸逐级打磨抛光,用无水乙醇除油,经去离子水冲洗干净后放入电解池,电解液为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液,实验前工作电极先经过氧化还原预处理^[8], -0.20 V 下极化 60 s, 再于 -1.1 V 下极化处理 60 s, 反复处理几次后立即浸入 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ATA 自组装液, 控制组装时间即可分别得到不同组装时间在黄铜电极表面形成的 SAMs。

2 结果与讨论

2.1 时间-电位曲线

图 2 为黄铜电极在 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ATA 溶液中自组装过程的电位-时间曲线。由图可知,当电极浸入 ATA 溶液中,在自组装过程初期,电位急剧升高,这是由于 ATA 分子在电极表面的吸附,形成了 SAMs,使得电位升高,500 s 后电位变化缓和,1000 s 后电位升高近 0.1 V , 稳定在 -0.095 V 左右,说明 ATA 分子易在黄铜表面形成稳定的 ATA SAMs。

2.2 表面元素分析

图 3a 和图 3b 分别为未组装和组装了 ATA SAMs 的黄铜电极的 EDS 谱图。根据图 3 可以分析电极表面的元素组成。与图 3a 相比,图 3b 中检测出 N 元素的峰,C 和 O 元素的峰强度也略有增加。表 1 列出了黄铜电极表面元素组成质量分数(其他金属元素未列出),从表 1 可看出,组装 ATA SAMs 的黄铜电极表面 C、O、N 元素的组成比例均提高,其中组装 ATA SAMs 的黄铜电极表面含 N 元素,而未组

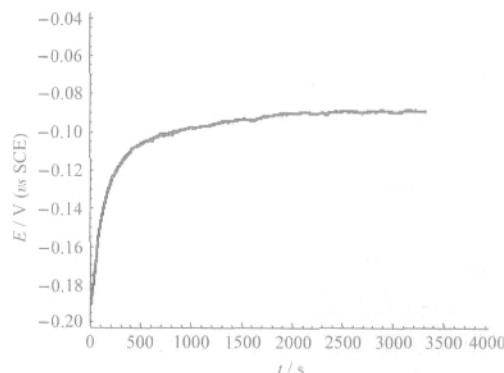


图 2 黄铜电极组装 ATA SAMs 过程的电位-时间曲线

Fig.2 E-t curve for brass electrode in assembling the SAMs of ATA
SAMs: self-assembled monolayers

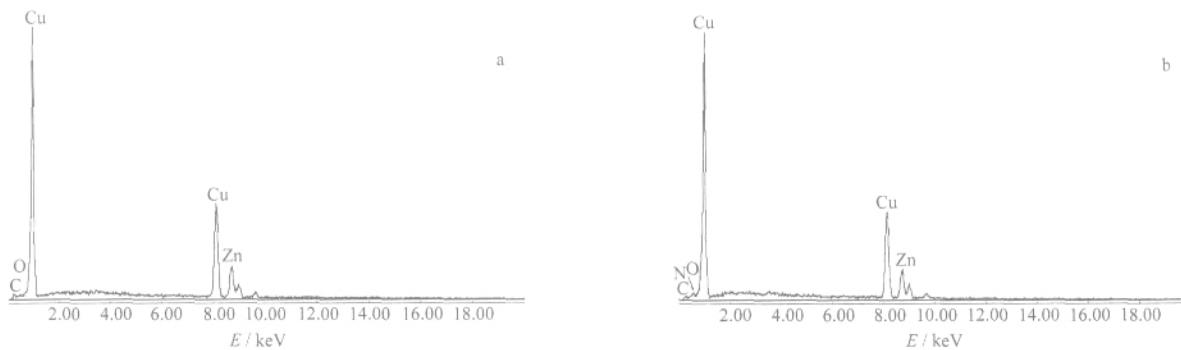


图3 未组装(a)和组装(b)ATA SAMs的黄铜电极的EDS谱图
Fig.3 The EDS patterns of elemental composition without (a) and with (b) the SAMs of ATA

表1 未组装和组装 ATA SAMs 的黄铜电极表面元素组成分析

Table 1 Surface elemental composition analysis of the brass electrodes tested without and with the SAMs of ATA

Electrode	w(C) (%)	w(O) (%)	w(N) (%)	w(Cu) (%)	w(Zn) (%)	w(total) (%)
without the SAMs of ATA	1.83	0.13	0.00	69.59	28.45	100.00
with the SAMs of ATA	2.89	0.41	0.21	68.72	27.77	100.00

装的黄铜电极未检测出 N 元素, N 元素来自 ATA 分子, 说明 ATA 已吸附在黄铜电极表面。

2.3 循环伏安测量

图 4 为组装不同时间 ATA SAMs 的黄铜电极在 3%NaCl 溶液中的循环伏安曲线。可以看出, 当电极未组装 ATA SAMs(曲线 a)时, 在 0.5 V 处有一个明显的阳极峰, -0.6 V 处有很强的阴极峰, 分别对应黄铜的氧化峰和还原峰。当电极组装了 ATA SAMs(曲线 b-d)时, 其阳极峰明显减弱, 阴极峰变化不明显, 并且具有很大的峰间距, 组装 1 h 其阳极峰最弱, 说明 ATA SAMs 的形成抑制了黄铜的氧化, 这可以用 SAMs 的阻挡效应来解释^[4,13], 同时预示着此氧化还原反应具有电化学不可逆性^[6], 循环伏安图中未出现新的氧化还原峰, 说明形成的 ATA SAMs 在测量范围内具有较好的稳定性。

2.4 交流阻抗测量

图 5A 为在 0.2 mmol·L⁻¹ ATA 溶液中组装 SAMs 不同时间的黄铜电极在 3%NaCl 溶液中的 Bode 图。可以看出, 组装 ATA SAMs 的黄铜电极(曲线 b-d)后, 其相位角 Φ 增大, 阻抗谱的电容特性增加, 表明 ATA 在黄铜电极表面的吸附形成保护膜, 可有效地抑制腐蚀反应的进行, 在高频段除较小的溶液电阻外, 相位角出现一个极大值, 对应着腐蚀电

化学反应的时间常数。同时金属的耐蚀性能可以由低频点的阻抗模值 $|Z|$ 表征, 阻抗模值 $|Z|$ 越大, 则电极的缓蚀效果越好^[14], 组装了 ATA SAMs 的黄铜电极 $|Z|_{0.05}$ (频率为 0.05 Hz 时对应的阻抗模值) 明显增大, 说明 ATA SAMs 对黄铜有良好的缓蚀效果, 其中以组装 1 h 的 $|Z|_{0.05}$ 最大, 缓蚀性能最好。图 5B 为在 0.2 mmol·L⁻¹ ATA 溶液中组装 SAMs 不同时间的黄铜电极在 3%NaCl 溶液中的 Nyquist 图。该阻抗谱图均呈一容抗弧形, 说明研究体系中黄铜的腐蚀由电荷传递过程控制^[15], 弧形与 Z 轴上的弦长对应于黄铜电极的膜电阻 R_f , R_f 越大, 说明缓蚀效果越好^[16]。组装了 ATA SAMs 的黄铜电极对应的阻抗谱图弦长增加, R_f 增大, 缓蚀效果增强, 其中以组装 1 h 的缓蚀性能最好。

2.5 极化曲线测量

图 6 为在 0.2 mmol·L⁻¹ ATA 溶液中组装 SAMs 不同时间的黄铜电极在 3%NaCl 溶液中的极

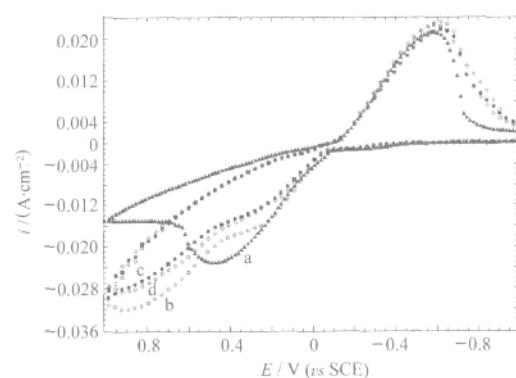


图4 不同组装时间的黄铜电极在 3%NaCl 溶液中的循环伏安图
Fig.4 Cyclic voltammograms of brass electrodes in 3%NaCl solution with different assembled times in 0.2 mmol·L⁻¹ ATA solution

a) blank; t/h: b) 0.5; c) 1; d) 2

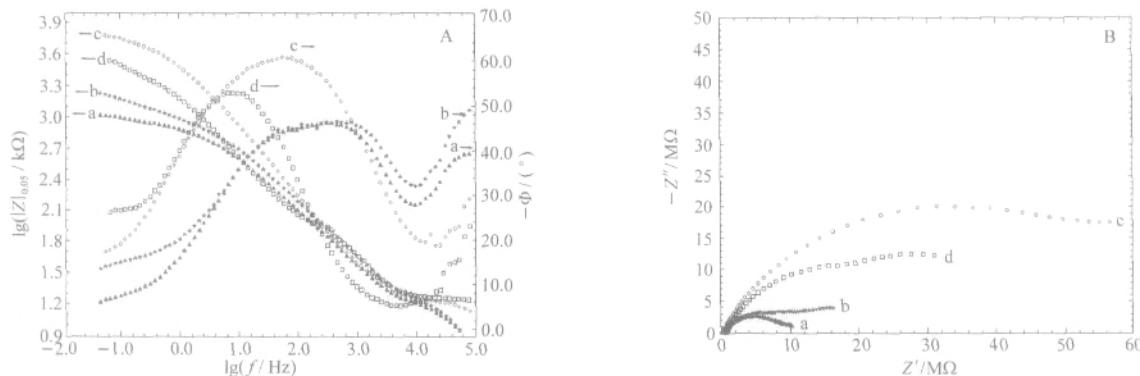


图 5 组装不同时间黄铜电极在 3% NaCl 中的 Bode (A) 图和 Nyquist (B) 图

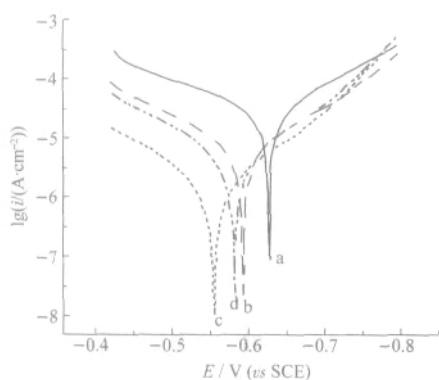
Fig.5 Bode (A) plots and Nyquist (B) plots of the brass electrodes in 3% NaCl solution with different assembled times
in 0.2 mmol·L⁻¹ ATA solution; a) blank; t/h: b) 0.5; c) 1; d) 2

图 6 组装不同时间黄铜电极在 3% NaCl 中的极化曲线图

Fig.6 Polarization curves of the brass electrodes immersed in 3% NaCl solution with different assembled times
in 0.2 mmol·L⁻¹ ATA solution; a) blank; b) 0.5 h; c) 1 h; d) 2 h

化曲线图. 表 2 列出了由图 6 得出的腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流密度 I_{corr} 和缓蚀效率 η . η 可按下式简便计算^[1], 并以此来衡量该自组装膜的缓蚀效果:

$$\eta = (I_{corr}^0 - I_{corr}) / I_{corr}^0 \quad (1)$$

其中 I_{corr}^0 、 I_{corr} 分别表示未组装和组装了 SAMs 的腐蚀电流密度. 如图 6 和表 2, 相对于空白试验, 组装了 ATA SAMs 的黄铜电极在 3%NaCl 溶液中 E_{corr}

表 2 组装不同时间黄铜电极在 3% NaCl 中的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of the brass electrodes immersed in 3% NaCl solution with different assembled times

t/h	E_{corr}/V	$I_{corr}/(\mu A\cdot cm^{-2})$	$\eta/(\%)$
0	-0.6347	33.11	-
0.5	-0.5953	5.754	82.62
1	-0.5786	1.096	96.69
2	-0.5548	3.548	89.28

in 0.2 mmol·L⁻¹ ATA solution

明显正移, 说明该 SAMs 的形成增大了电极的阳极极化, 抑制了阳极反应过程, 与图 4 结论一致. 同时 I_{corr} 明显降低, 缓蚀效率均在 80% 以上, 说明 ATA SAMs 对 3%NaCl 溶液中黄铜有很好的缓蚀作用, 其中以组装 1 h 的 I_{corr} 最小, 缓蚀效率达 96.69%, 缓蚀效果最佳, 与交流阻抗得到的结论一致.

2.6 微分电容测量

微分电容测量是研究电极表面的结构特点, 来自溶液的吸附作用, 发生在界面处的法拉第过程以及表面粗造度等的一种较灵敏的方法^[17]. 图 7 为黄铜电极在 3%NaCl 溶液中的微分电容曲线. 从曲线 a 可以看出. 电位从 -0.5 V 开始扫描, 在 -0.5 - -0.1 V 之间黄铜电极的电容值一直处于很小的位置, 说明黄铜本身在 3%NaCl 溶液中具有一定的抗腐能力, 当电位继续正移, 电容值开始升高, 0.1 V 左右出现明显的电容峰, 此时电极发生明显的腐蚀现象, 0.1 V 后电容值又开始下降, 这是由于电极表面的氧

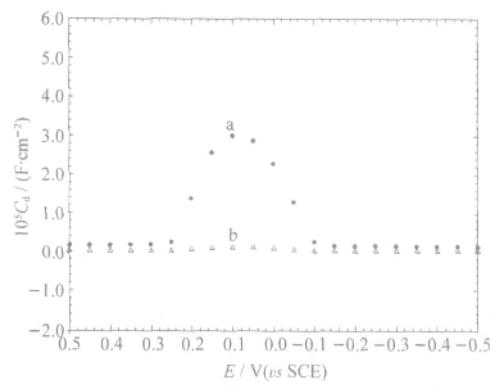


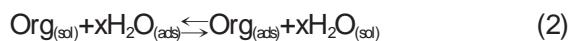
图 7 黄铜电极在 3% NaCl 溶液中的微分电容曲线

Fig.7 The differential capacity curves for brass electrodes in 3% NaCl solution
in 0.2 mmol·L⁻¹ ATA solution; a) blank; b) with ATA SAMs, t=1 h

化, 产生 Cu_2O 膜, 具有一定的缓蚀作用^[10-14]. 当黄铜电极表面组装了ATA SAMs后, 其微分电容曲线(曲线 b)所示电容值减小, 这是由于有机化合物的介电常数小于水分子的介电常数, 有机化合物取代吸附在黄铜表面的水分子而吸附在黄铜表面造成双电层电容减小的缘故^[15,21]; 同时在曲线 b 上未见明显的电容峰, 说明在所研究的电位范围内, ATA SAMs 既无明显的脱附作用, 也未发生相变过程, 具有较好的稳定性^[18].

2.7 吸附行为研究

有机物分子在金属/溶液界面的吸附行为可以用式(2)表示^[22]:



其中 $\text{Org}_{(\text{sol})}$ 和 $\text{Org}_{(\text{ads})}$ 分别表示在溶液中和吸附在金属表面上的有机物分子, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{sol})}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ 分别表示在溶液中和吸附在金属表面上的水分子, x 表示一个有机吸附分子取代水分子的比率^[22-24]. 有机物分子表面覆盖度(θ)可以通过下式计算:

$$I_{\text{corr}} = (1 - \theta) I_{\text{corr}}^0 + \theta I_{\text{sat}}^0 \quad (3)$$

整理式(3)得:

$$\theta = (I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}) / (I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{sat}}^0) \quad (4)$$

其中 I_{sat} 表示最大覆盖度时的电流密度, 当 $I_{\text{sat}} < I_{\text{corr}}^0$, 式(4)可以简化为

$$\theta = (I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}) / I_{\text{corr}}^0 \quad (5)$$

为了研究 ATA 在黄铜表面的吸附行为, 测定了 25 ℃ 时黄铜电极在含有不同浓度 ATA 的 3% NaCl 溶液中的极化曲线, 根据式(1)和式(5), 将缓蚀效率 $\eta = \theta$ 分别代入 Temkin、Langmuir 和 Freundlich

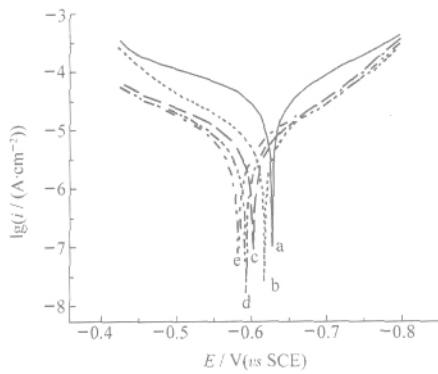


图 8 黄铜在含不同浓度 ATA 的 3% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of the brass electrodes immersed in 3% NaCl solution with different concentrations of ATA

a) blank; $10^5 c(\text{ATA})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: b) 5, c) 10, d) 20, e) 30

表 3 黄铜在含不同浓度缓蚀剂的 3% NaCl 溶液中的电化学参数和表面覆盖度(θ)

Table 3 Electrochemical parameters and the surface coverage degrees (θ) of the brass electrodes immersed in 3% NaCl solution with different concentrations of ATA

$10^5 c(\text{ATA})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	(%)	
blank	-634.7	33.11	-	-
5	-616.5	5.888	82.22	0.8222
10	-603.9	5.623	83.02	0.8302
20	-592.2	3.981	87.98	0.8798
30	-583.0	3.802	88.52	0.8852

吸附等温式拟合, 结果表明 Langmuir 吸附等温式与实验结果符合很好. 根据 Langmuir 等温式有^[23]:

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + c \quad (6)$$

其中 c 为缓蚀剂吸附分子浓度, K 为 Langmuir 吸附平衡常数.

图 8 为黄铜电极在含有不同浓度 ATA 的 3% NaCl 溶液中的极化曲线, 表 3 列出了由图 8 得出的电化学参数和表面覆盖度 θ .

根据图 8 和表 3, 将 $c\theta^{-1}$ - c 作图(见图 9), 可以看出 $c\theta^{-1}$ - c 呈很好的线性关系, 线性相关系数 R 为 0.99987, 斜率为 1.2379, 说明 ATA 分子在黄铜表面的吸附符合 Langmuir 等温式模型, 每一个 ATA 分子大约占据 1.2 个吸附点, 是单分子层吸附. 同时可得到 Langmuir 吸附平衡常数 K 为 $2.143 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, K 与吸附吉布斯自由能 ΔG^0 关系如下^[24]:

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (7)$$

其中 55.5 为溶剂水的浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), R 为摩尔气体常

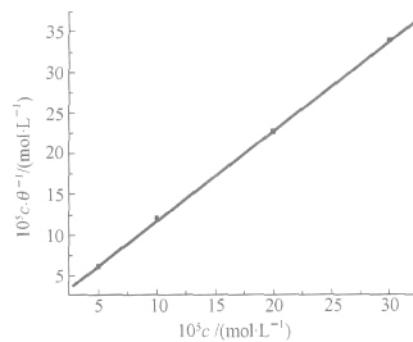


图 9 根据 Langmuir 等温式模型拟合的吸附曲线图

Fig.9 Curve fitting of the corrosion data for brass electrode according to Langmuir thermodynamic kinetic model

数, T 为温度. 计算得 $\Delta G^0 = -40.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G^0 < 0$ 说明 ATA 分子在黄铜表面的吸附过程是一种自发行为. 通常情况下, 当 ΔG^0 在 $-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右时, 表示带电荷的缓蚀剂分子和带电荷的金属之间的静电作用, 为物理吸附; 当 ΔG^0 在 $-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或更负时, 表示带电荷的缓蚀剂分子通过与金属共用电子成键, 为化学吸附^[22-24], 因此, ATA 分子在黄铜表面的吸附是典型的化学吸附.

3 结 论

环境友好型金属处理剂 3-氨基-1,2,4-三氮唑(ATA)分子易在黄铜表面形成稳定的 ATA SAMs, 从而抑制黄铜的阳极氧化过程, 改变电极表面双电层结构, 固/液界面双电层电容明显降低, 具有良好的缓蚀效果. 研究表明, ATA 的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温式, 吸附机理是典型的化学吸附.

References

- 1 Cao, C. N. Principles of erosive electrochemistry. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 232- 298 [曹楚南. 腐蚀电化学原理(第二版). 北京: 化学工业出版社, 2004: 232- 298]
- 2 Wang, C. T.; Chen, S. H.; Zhao, S. Y.; Li, D. G. Acta Chimica Sinica, 2003, 61(2): 151 [王春涛, 陈慎豪, 赵世勇, 李德刚. 化学学报, 2003, 61(2): 151]
- 3 Zhou, G. D.; Kamkin, A. N.; Liao, Q. Q. Acta Phys.-Chim. Sin., 2001, 17(7): 614 [周国定, Kamkin, A. N., 廖强强. 物理化学学报, 2001, 17(7): 614]
- 4 Kong, D. S.; Chen, S. H.; Wan, L. J.; Lei, S. B. Chem. J. Chin. Univ., 2003, 24(10): 1847 [孔德生, 陈慎豪, 万立骏, 雷圣宾. 高等学校化学学报, 2003, 24(10): 1847]
- 5 Libinis, P. E.; Whitesides, G. M. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 9022
- 6 Shao, H. B.; Yu, H. Z.; Cheng, G. J.; Zhang, H. L.; Liu, Z. F. Acta Phys.-Chim. Sin., 1998, 14(9): 846 [邵会波, 于化忠, 程广军, 张浩力, 刘忠范. 物理化学学报, 1998, 14(9): 846]
- 7 Zhao, D. S.; Liu, H. R.; Xu, Z. C.; Pang, D. J.; Wang, C. F. Chem. J. Chin. Univ., 2005, 26(2): 334 [赵地顺, 刘会茹, 徐智策, 庞登甲, 王春芳. 高等学校化学学报, 2005, 26(2): 334]
- 8 Yang, H. F.; Feng, J.; Liu, Y. L.; Yang, Y.; Zhang, Z. R.; Shen, G. L.; Yu, R. Q. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(45): 17412
- 9 Zhou, G. D.; Modestov, A. D.; Pan, C. Z.; Yang, M. Z.; Cai, S. M. Acta Phys.-Chim. Sin., 1995, 11(1): 51 [周国定, Modestov, A. D., 潘传智, 杨迈之, 蔡生民. 物理化学学报, 1995, 11(1): 51]
- 10 Xu, Q. J.; Zhou, G. D.; Lu, Z.; Tian, Z. Q.; Lin, C. J. Acta Chimica Sinica, 2001, 59(6): 950 [徐群杰, 周国定, 陆柱, 田中群, 林昌健. 化学学报, 2001, 59(6): 950]
- 11 Yin, R. H.; Wan, Z. Y.; Xu, Q. J.; Cao, W. M.; Zhu, L. J. Journal of Functional Materials, 2007, 38(4), 562 [印仁和, 万宗跃, 徐群杰, 曹为民, 朱律均, 功能材料, 2007, 38(4), 562]
- 12 Shao, H. B.; Wang, X. Y.; Wang, J. M.; Wang, J. B.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. Acta Phys.-Chim. Sin., 2006, 22(3): 312 [邵海波, 王晓艳, 王建明, 王俊波, 张鉴清, 曹楚南. 物理化学学报, 2006, 22(3): 312]
- 13 Fink Iea, H. O. A. Self-assembled mono layers on electrodes, in encyclopedia of analytical chemistry—electroanalytical methods. Chichester: John Wiley & Sons LTD, 2000: 1
- 14 Xu, Q. J.; Zhou, G. D.; Lu, Z.; Yang, Y.; You, J. K.; Lin, C. J. Acta Chimica Sinica, 2000, 58(9): 1079 [徐群杰, 周国定, 陆柱, 杨勇, 尤金跨, 林昌健. 化学学报, , 2000, 58(9): 1079]
- 15 Wang, X. Q.; Liu, R. Q.; Zhu, L. Q.; Gong, J. W. Acta Phys.-Chim. Sin., 2007, 23(1): 21 [王献群, 刘瑞泉, 朱丽琴, 宫建伟. 物理化学学报, 2007, 23(1): 21]
- 16 Cao, C. N.; Zhang, J. Q. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy. Beijing: Science and Technogly Press, 2002: 68 [曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京: 科学技术出版社, 2002: 68]
- 17 Kolb, D. M.; Schweizer, M.; Hagenström, H. Surface Science, 2001, 490(3): L627
- 18 Neto, P. D. L.; Parente, M. M. V.; Moreira, I. S.; Diógenes, I. C. N.; Mattos, O. R.; Barcia, O. E.; Santos, R. P.; Freire, V. N. J. Electroanal. Chem., 2007, 603: 21
- 19 Luczak, T.; Pankiewicz, R.; Leska, B.; Schroeder, G.; Beltowska, B. M.; Brzezinski, B. J. Molecular Structure, 2006, 800: 140
- 20 Liu, X. Y.; Chen, S. H.; Zhai, H. Y.; Shen, L. X.; Zhou, J. J.; Wu, L. Electrochemistry Communications, 2007, 9: 813
- 21 El-Sayed, S. M.; Erasmus, R. M.; Comins, J. D. J. Colloid Interface Sci., 2007, 311: 144
- 22 Hong, H. G.; Park, W. Electrochimica Acta, 2005, 51(4): 579
- 23 Bentiss, F.; Lebrini, M.; Lagrené, M. Corros. Sci., 2005, 47: 2915
- 24 Villamil, R. F. V.; Corio, P.; Rubim, J. C.; Agostinho, S. M. L. J. Electroanal. Chem., 2002, 535: 75