

中国电化学研究工作系列介绍

椭圆偏振光谱方法对电化学的研究及应用

黄宗卿* 张胜涛 谢上芬 陈昌国 杨雨如 朱伟

(重庆大学应用化学系 重庆 400044)

椭圆偏振光在固体表面入射和反射后,光学参量 Ψ , Δ 及其所表征的偏振状态,将因固体表面膜的厚度、性质不同而发生相应的变化.测定 Ψ , Δ 及其变化规律、可为固体材料、表面膜厚度、表面或界面上发生的有关物理或化学变化等直接或间接地提供信息,其灵敏度可反映表面膜层0.1~0.01 nm厚度的变化.因此,椭圆偏振光谱(下称椭圆法)在固体物理、表面化学、金属表面腐蚀、生物大分子表面等研究领域具有重要价值^[1].该法能检测的表面膜厚相当于电极上的单分子层的尺寸,特别适用于从分子水平上研究电化学体系,是最灵敏的光谱电化学方法之一^[2].

我们于七十年代末开始将椭圆法用于金属表面膜生长与耐蚀性关系的研究^[3~5],在实践中除体会到该法对表面膜消长具有的高度灵敏性外,也深感常规方法存在着严重缺陷:即必须根据各人提出的模型、计算膜厚、光学常数、或介电函数,方能进而推知体系的变化.但在用于计算所建立的模型因人而异,无共同标准,且任何假设的模型都难以完全代表真实体系膜消长的过程^[6],只有少数对方法和实验体系深有经验的学者,才能得出正确的结论.黄宗卿与Ord通过实验研究了光学参量 Ψ , Δ 对表面(界面)状态变化的相依关系及薄膜光学原理,于1983年提出新物理量“光学参量变化速率”(optical tracking rate, Vop),它代表 Ψ , Δ 以不同权重对表面变化时椭圆光偏振状态影响的总和^[7].从此,开始在广阔的领域内开展了直接用实验测定的 Ψ , Δ 和新函数Vop的椭圆法对电化学及相关体系的研究和应用,不断总结实验研究中发现的规律,建立了和正在建立一些新方法.

1 用传统椭圆法对化学体系的研究

J. Kruger对椭圆法在金属腐蚀研究中的应用进行过综合评述^[8].电化学家A. J. Bard在专著中详细汇编了椭圆法在电化学中的应用及评述^[9].我们也比较早地在国内开展了有关这方面研究工作.亦曾对椭圆术作为一种现场光谱电化学研究方法进行过评述^[2,10].这些资料有助于了解常规椭圆法在腐蚀、半导体表面、薄膜光学材料、物理吸附和化学吸附、生物医学以及电化学等领域中的应用历史和现状.

本文 1999-04-19 收到; 国家自然科学基金资助项目

* 通讯联系人

1.1 对金属表面膜生长与耐蚀性能关系的椭圆法研究

为增强铁素体不锈钢耐氯离子孔蚀的性能,我们对 Fe-Ni-Cr-Mo 不锈钢(重庆仪表材料研究所研制)在氯化物溶液中表面膜生长规律与耐蚀性的关系进行了研究,所得结果确定了该材料中最佳的 Mo 含量^[3]. 用类似的方法,还对氯化物溶液中钛的表面膜生长与耐蚀性关系及碳钢表面增强耐蚀性等进行了研究^[4].

1.2 薄膜材料膜生长机理研究

我们用椭圆法研究了酸性溶液中聚苯胺薄膜材料的结构、电变色性与膜生长机理的关系,讨论了内层和外层膜的不同孔隙与膜生长机理^[11]. 在用椭圆法研究普鲁士蓝膜电变色反应的实验中,对膜生长及其变色过程的实验 - 曲线进行拟合,证实电极上生长的为双层膜,并认为变色过程的机理是由膜/基体界面向膜/溶液界面扩展^[12]. 此外,还研究钛表面氧化膜的颜色和颜色变化,探讨了钛阳极氧化膜的颜色与厚度,膜组成与电压的关系,膜阴极变色机理等^[13].

1.3 薄膜系统的电化学反应研究

我们对金属薄膜的氧化还原过程进行总结时发现,Pt, Fe, Au 等表面上的氧化膜可由阴极还原除去,但 W, Mo, V 等的氧化膜不能除去而只能还原为氢氧化物^[14]. 我们还研究了 MnO_2 的沉积、放电与再充电^[15]、二氧化铅膜的电沉积与电化学转变^[16]、碱性溶液中 Cu 的氧化还原过程^[17]等.

1.4 抗原抗体免疫反应研究

鉴于生物化学反应多在生物大分子表面、界面上发生,用椭圆法对兔 IgG 抗原/羊抗兔 IgG 抗体的免疫反应进行了研究. 结果表明,用光学参量 的变化分析反应的发生,比现有的其它诊断方法更为灵敏^[18].

上述应用常规椭圆法的研究思路是:根据实测的光学参量 - 曲线,提出不同的表面膜消光模型,按 Drude 公式经复杂计算得出理论的 - 线及其相应点膜厚 d 的变化,通过实验曲线与理论曲线的最佳拟合,即可标出实测 - 曲线上各部份的膜厚度、膜光学常数或介电函数等参量,从而分析与膜的生长、溶解、转变等有关过程和膜的性质、结构等. 由于应用此种常规方法,难以提出合适的模型,且计算复杂,又没有共同标准等根本缺陷阻碍了它在电化学中广泛应用.

2 常规椭圆法引入新物理量 V_{op} 后的应用

2.1 新物理量“光学参量变化速率”(Optical tracking rate, V_{op})的提出和意义:

通过应用常规椭圆法研究电化学反应的实验发现,光学参量 和 分别对表面、界面的变化各有不同贡献. 根据薄膜光学原理,椭圆偏振光状态的变化,乃与反映位相差的参量 和反映振幅比的参量 的总贡献有关. 我们综合实验数据时发现:如以一新函数 V_{op} 代表某一状态变化时, 和 以不同权重分别所作贡献的总和,其变化存在一定规律.

我们研究碱性电解质溶液中 Fe 电极的氧化还原时发现^[7],在恒电流电位循环扫描激励下,分别用电化学和光学方法从电极上测得的电位-时间($E-t$)曲线与 - 谱图均呈有规律性的变化,如以实验测定的 、 值及按定义算出的 V_{op} 值对 t 作图,则 $E-t$ 曲线上表征发生不

同电化学反应的平台或线段正好与 $V_{op} \sim t$ 谱图上出现的不同 V_{op} 峰相对应. 两种方法对同一反应过程的响应如此一致, 表明都出自体系同一状态的变化. 当时, 我们预测^[19]: 可能从实验中总结出用光学参量变化速率 V_{op} 谱图研究电化学反应的新的分析方法. 这种方法的意义在于: 用直接实验测定的, 不需假设任何模型, 即可分析电化学体系发生的各类反应, 应用领域广阔, 并从根本上克服了在电化学研究中应用常规椭圆法时的缺陷.

2.2 研究电化学体系的“电位扫描椭圆法”

为了探索采用新物理量 V_{op} 的椭圆法的适用范围, 用恒电流电位扫描的方法和新参量椭圆法研究了碱性溶液中 Cu 的氧化还原过程^[7], 所得 $E \sim t$ 和 $V_{op} \sim t$ 两类曲线与研究 Fe 电极时的结果相似. 我们相继用两种方法对 Ti、Ni、Ag、 MnO_2 、 PbO_2 、普鲁士兰、5-羟色胺、硫脲、聚苯胺、聚邻苯二胺等物的氧化还原、或阴极还原、阳极溶解等大量电化学反应进行了系统的实验研究^[20~23], 总结得出规律是: 对同一反应, 两法分别测 $i-E$ 曲线和 $V_{op}-E$ 谱图形相同, 在相同的电位分别出现电流峰和 V_{op} 峰以反映相应的氧化、还原过程, 无论是单扫伏安法或循环伏安法与光学方法测得的结果都无一例外. 而且, 在我们对比两种方法测定同一体系时还发现, 椭圆法对电极表面反应物、产物的聚积、沉积、转变、结构等十分灵敏, 还提供了大量电化学方法难以提供的信息^[24].

我们总结十余年来将电化学与椭圆偏振技术结合的实验方法称作“电位扫描椭圆法”(potential scanning ellipsometry)^[25]. 它是在对电化学体系进行电位扫描时根据测量电极上反映椭圆偏振光状态变化的参量 Ψ 、 Δ 、 V_{op} 分析电化学过程的有效方法, 在电化学领域的研究中可以广泛应用. 这方法的建立, 证实了我们的预测^[19].

2.3 电化学定量分析的“溶出椭圆法”

椭圆法能灵敏检测出电极表面 0.1 nm 厚的薄层消长的变化, 当应用沉积电极面积小于 1 cm^2 进行定量分析时, 可检测的溶液中待测物浓度约为 $10^{-9} \sim 10^{-11} \text{ mol/L}$. 我们于 1990 年在伯克利美国加州大学的学术报告中提出采用 V_{op} 的椭圆法进行定量分析设想. 首先用溶出伏安法与椭圆法结合, 将溶液中的 Cu^{+2} 阴极还原沉积于 Pt 电极上, 然后在阳极溶出过程中测定 V_{op} 峰与溶液中待测浓度的线性关系, 成功地进行了定量分析^[26]. 为探索此法的适用范围, 又对溶液中 Ag、Ni、 MnO_2 、硫脲等的含量进行了实验测定, 即阳极或阴极溶出时 V_{op} 测定与溶液浓度的关系^[27~31]. 通过对同一溶液用溶出伏安法与溶出椭圆法的分析结果比较发现, 溶出椭圆法所得结果的平均偏差小于溶出伏安法, 测定的灵敏度比伏安法高 1~2 个数量级(即被测物浓度的检测下限低 1~2 个数量级).

2.4 建立用特定波长 V_{op} 谱峰表征的椭圆偏振光谱分析法

我们在改变波长的条件下研究铁表面阳极氧化时发现: 于 400~700 nm 波长范围内, $V_{op} \sim \lambda$ 光谱图上出现表征发生不同价态或状态变化的特征 V_{op} 谱峰. 据此而设想提出建立新的光谱分析方法^[32].

为证实上述发现是否有更广泛的实验基础, 又对碱性溶液中铜的氧化还原过程^[33]、酸性溶液中聚苯胺的电变色反应^[34]以及铂电极上普鲁士兰膜的电变色反应^[35]等进行椭圆偏振光谱分析, 都发现在不同反应过程中, $V_{op} \sim \lambda$ 谱图上均有表征发生不同状态或价态变化的特征 V_{op}

谱峰. 这些实验结果表明: 根据不同物质在不同状态、价态时的特征 V_{op} 谱峰, 可能对物质的状态和价态进行鉴别, 这正是一种新的椭圆偏振光谱分析方法.

3 开拓 V_{op} 椭圆法应用新领域

3.1 探索亚单分子(原子)膜层上电化学反应的研究

我们在总结溶液中 Ag 、 Ni 和 MnO_2 等的定量分析时发现^[27,28,30]: 当上述三种溶液的浓度为 10^{-9} 、 10^{-9} 及 10^{-7} mol/L 时, 工作电极上沉积(或溶解)的 Ag 、 Ni 和 MnO_2 等膜层均不足一个完整的单原子(分子)层. 电化学方法已测不出电流峰与浓度变化的关系, 而光学方法测得的 V_{op} 峰仍与溶液浓度呈良好的线性关系. 在 Mn^{+2} 的浓度 10^{-7} mol/L, 而电极上仅有一单原子(分子)层时, 电位扫描所得的 V_{op} - E 图, 只显示出反应 Mn^{+3}/Mn^{+2} 的 V_{op} 峰, 而在较浓 (10^{-6} mol/L) 的溶液中, 因电极上膜更厚, 则有 Mn^{+4}/Mn^{+2} 两个 V_{op} 峰. 表明 V_{op} 椭圆法能对分析亚单原子(分子)膜层上的电化学反应具有灵敏的鉴别能力. 这种方法在研究 LB 膜、纳米膜的制备和性质等方面可能会有独特的价值.

3.2 金属表面膜耐蚀性的 V_{op} 判据

我们于八十年代初, 用常规椭圆法研究金属表面膜时发现: 膜的消长不仅与 V_{op} 有关, 参量 θ 也对膜的消长有较大影响. 故在一般条件下用 V_{op} 的变化分析表面膜变化更为合适. 近年在对 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在盐酸中的缓蚀作用研究时, 采用电位扫描椭圆法测定每次循环扫描的 V_{op} , 从前后两次或相隔几次的 V_{op} 比值大小能判断表面保护膜耐蚀性的优劣^[36]. 这种方法具有普遍性, 而常规方法仅用 θ 的大小作判据仅是特例. 由于金属表面膜的耐蚀性取决于能否迅速在基体上形成致密膜, 一旦在金属内层长膜后, 外层膜生长速率迅速降低, 故采用连续两次或几次成膜过程的 V_{op} 比值大小作为判据是一可靠的方法.

我们预测此新方法将成为一种颇具实用价值的方法, 且对研究表面膜生长的动力学有重要意义.

3.3 为研究表面吸附建立新方法提供实验依据

常规椭圆法研究吸附作用时, 多以 θ 的变化为依据^[37]. 我们在实验中发现: θ 的变化与吸附层的厚度有关, 而表面吸附层发生化学变化或状态变化时, 参量 V_{op} 的变化有明显的影响. 因此, 依据 V_{op} 的变化分析表面吸附现象规律更为合理. 最近在研究 $I_2 - I^-$ 于 Pt 电极上的电化学反应时^[38], 用循环伏安法和电位扫描椭圆法同时进行测定, 所得 i - E 曲线与 V_{op} - E 谱图一致. 但电化学方法所得曲线难以提供吸附现象发生的信息, 而光学方法除得到氧化还原峰外, 还对吸附提供了信息. 此外, 实验研究中利用 V_{op} 与吸附量的线性关系, 可测定被吸附物的吸附量, 也可测定吸附物的表面复盖度^[39]. 这表明在椭圆法中用 V_{op} 参量变化, 可以作为研究表面吸附的实验依据.

3.4 V_{op} 椭圆偏振光谱用于免疫反应研究

活体内的生物反应多发生在表面上, 椭圆法在生物学上的广泛应用是可预期的. 但至今为止, 国际上有关研究仍局限于通过常规方法^[40]. 我们最近成功地以 V_{op} 的变化研究了正常兔 IgG 抗原与溶液中羊-抗兔抗体的反应, 表明用 V_{op} - t 谱图可以快速判断抗原或抗体是否存在, 在医学临床检测中可能成为一种好的新方法^[41].

4 掠射式椭圆法

现有的电化学法和光谱电化学方法中,多从观测电极表面的信息以分析电化学体系的变化,这些方法大多数不能直接获取电极上反应时电极附近溶液层内有关扩散及传质过程的信息.我们成功地试用现场 X-射线衍射方法对电极上发生电化学反应时电极表面附近液层分子排列变化的信息进行过检测^[42,43].近年,我们提出了掠射式椭圆法,预测这种方法能直接获取溶液层内有关信息.初步实验的结果表明,当电极过程进行时,能直接对起始反应物的电化学反应进程、电极附近扩散层内反应物及产物相对浓度变化等提供重要的信息^[44].

5 结论

尽管椭圆偏振技术的原理和仪器早在本世纪初已经问世,椭圆法也早在物理、化学、材料、生物等领域广泛应用,但常规椭圆法的缺陷却大大延缓了它在电化学领域的应用进程.希望我们报道的工作对电化学界采用椭圆偏振光谱方法研究电化学理论和应用问题有一点参考价值.

Spectroellipsometric Studies on Electrochemistry and its Application

Huang Zongqing* Zhang Shengtao Xie Shangfen

Chen Changguo Yang Yuru Zhu Wei

(Dept. of Applied Chem, Chongqing Univ. Chongqing 400044)

Abstract Ellipsometric measurements are often extremely sensitive to the presence of very thin surface layers, to changes in their thickness (or coverage), and to changes in surface topography at an atomic scale. These characteristics make the use of ellipsometry for electrochemical studies particularly attractive. The ellipsometric studies on electrochemistry and its applications carried out in the Electrochemical Laboratory of Chongqing University are reviewed briefly:

- 1) The studies on electrochemistry of classical ellipsometry;
- 2) The new function V_{op} suggested by the authors.
- 3) The applications of new approaches with new function V_{op} suggested by the authors.

Key words Ellipsometry, Optical tracking rate, Potential scanning ellipsometry, Stripping ellipsometry

References

- 1 Vedam K. Spectroscopic ellipsometry: a historical overview. *Thin Solid Films*, 1998, 313 - 314: 1 - 9
- 2 谢上芬, 黄宗卿. 光谱电化学中的一种现场研究方法. *自然杂志*, 1987, 2: 98 ~ 103
- 3 黄宗卿, 杨雨如. 椭圆法对镍-铬-铝合金表面膜的研究. *材料保护*, 1981, (2): 23 ~ 27
- 4 黄宗卿, 张知臣. 氯化物溶液中钛表面膜生长的椭圆法研究. *重庆大学学报*, 1982, (1): 11 ~ 19
- 5 谢上芬, 张知臣, 黄宗卿. 奥氏体不锈钢中加钼后对耐蚀性的影响. *材料保护*, 1982, (2): 14 ~ 18
- 6 Aspenes D E. Recent progress in the nondestructive analysis of surfaces, thin films, and interfaces by spectroellipsometry. *Applications of surface science*, 1985, 22/23: 792 ~ 803
- 7 Huang Z Q, Ord J L. An optical study of iron electrode in alkaline electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132 (1): 24 ~ 28
- 8 Kruger J. Application of ellipsometry to electrochemistry, in R. H. Muller, Ed, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 9: Optical Techniques in Electrochemistry, Series edited by P. Delahay and C. W. Tobias, New York Wiley-Interscience, 1973, 227 ~ 280
- 9 Gottesfeld S. Ellipsometry: Principles and Recent Applications in Electrochemistry, in A. J. Bard, Ed, *Electroanalytical chemistry*, Vol. 15 Marcel Dekker Inc., 1989, 143 ~ 264
- 10 黄宗卿. 椭圆法在金属腐蚀研究中的应用. *重庆大学学报*, 1982, (2): 72 ~ 78
- 11 Xia S J, Huang Z Q. Ellipsometric study of the effect of acid anion on polyaniline films formation, *The Electrochemical Society Extended Abstracts*, 1991, Vol. 91 - 1, May 5 - 10, Washington DC
- 12 涂云霞, 谢上芬. 光学方法对普鲁士蓝修饰电极的研究, II. 现场椭圆法研究电变色机理. *重庆大学学报*, 1998, 11 (8): 14 ~ 18
- 13 童家杰, 谢上芬, 黄宗卿. 钛表面氧化膜的颜色和颜色变化. *重庆大学学报*, 1986, 9 (4): 126 ~ 133
- 14 Ord J L, Huang Z Q. Ellipsometric studies of oxidation and reduction processes in thin film systems, *The Electrochemical society Extended Abstracts*, 1984, vol. 84 - 1, May 6 - 11 Cincinnati, Ohio
- 15 Ord J L, Huang Z Q. An optical study of the deposition, discharge and recharge of manganese dioxide films. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132 (5): 1183 ~ 1186
- 16 Ord J L, Huang Z Q, Desmet D J. An ellipsometric study of electrodeposition and electrochemical conversion of lead dioxide films. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132 (9): 2079 ~ 2081
- 17 黄宗卿. 光学方法对电化学反应的研究: 铜表面膜的氧化还原反应. *重庆大学学报*, 1988, 11 (8): 1 ~ 7
- 18 黎学明, 王守良, 黄宗卿. 椭圆术对狂犬病毒抗体反应的初步研究. *中华临床病毒学杂志*, 1993, 7 (2): 211 ~ 213
- 19 黄宗卿. 光学方法对电化学反应的研究: 铁表面膜的氧化还原反应. *重庆大学学报*, 1986, 9 (4): 109 ~ 117
- 20 黄宗卿, 张胜涛. 光谱电化学方法对钛钝化过程和钝性本质的研究. *中国腐蚀与防护学报*, 1992, 12 (2): 169 ~ 172
- 21 黄宗卿, 谢上芬, 张胜涛. 椭圆偏振技术对电分析化学中的氧化还原反应的研究. *科学通报*, 1992, (9): 800 ~ 803
- 22 黄宗卿. 光学方法对电化学反应的研究: MnO_2 膜的氧化还原反应. *重庆大学学报*, 1987, (1): 129 ~ 135
- 23 Huang Z Q, Xie S F, Zhang S T. Recent advances in ellipsometric spectra for studying electrochemical reactions, *The Electrochemical society Extended Abstracts*, 1989, Vol. 89 - 1, Los Angeles, May 7 - 12
- 24 黄宗卿, 谢上芬, 张胜涛. 电化学反应的椭圆偏振光谱分析方法研究的进展. *重庆大学学报*, 1990, 13 (5): 91 ~ 97

- 25 Huang Z Q, Zhang S T, Chen C G, Xie S F, Yang Y R, Zhu W. A study of quantitative electrochemical analysis through a spectroellipsometric technique with a New Function. *Thin Solid Films*, 1998, 313/314: 781~784
- 26 吴四维, 谢上芬, 黄宗卿. 椭圆法用于阳极溶出伏安法测定铜的研究. *分析化学*, 1994, 22(10): 1 026~1 028
- 27 冉迎春, 谢上芬, 杨雨如, 黄宗卿. 椭圆法用于阳极溶出伏安法测定微量银. *分析化学*, 1997, 25(7): 807~810
- 28 朱伟, 杨雨如, 黄宗卿. 阳极溶出伏安法测定镍的椭圆法研究. *电化学*, 1998, 4(1): 106~110
- 29 朱伟, 杨雨如, 黄宗卿. 电化学溶出椭圆法同时测定铜和银的研究. *化学研究与应用*, 1998, 10(3): 294~297
- 30 Ran Y C, Xie S F, Huang Z Q, The ellipsometric investigation on the stripping voltammetry for the detection of manganese. *The electrochemical Society Extended Abstracts*, 1996, Vol. 96 - 2, Oct. 6 - 11 San Antonio, Texas
- 31 张政. 椭圆法对溶出伏安法分析硫脲的研究: [物理化学硕士论文], 重庆: 重庆大学, 1997
- 32 黄宗卿, 张胜涛. 椭圆偏振光谱分析方法对铁表面阳极氧化过程的研究. *科学通报*, 1990, (6): 429~431
- 33 Huang Z Q, Zhang S T. An investigation on redox processes of copper with ellipsometric spectroscopy. *The Electrochemical Society Extended Abstracts*, 1991, Vol. 91 - 1 No. 727, May 5 - 10, Washington DC
- 34 谢上芬, 沈辉. 聚苯胺膜电变色反应的椭圆偏振光谱. *重庆大学学报*, 1991, 14(4): 93~96
- 35 Xie S F, Huang Z Q. In-situ ellipsometric spectroscopy for redox of prussian blue films on platinum electrode. *The Electrochemical Society Extended Abstracts*, 1992, Vol. 92 - 1, No. 463, May 17 - 22, St. Louis, Missouri.
- 36 Li Z B, Yang Y R, Zhang S T, Xie S F, Huang Z Q. Ellipsometric study on inhibition of propargyl alcohol for 1Cr18Ni9Ti stainless steel in HCl solution. *The Electrochemical Society Extended Abstracts*, 1997, Vol. 97 - 1, Ps - 57, No. 118, May 4 - 9, Montreal, Quebec, Canada.
- 37 阿查姆 R M A, 巴夏拉 N M. 椭圆偏振测量术和偏振光. 科学出版社, 1986: PP. 290~296
- 38 Tao L H, Huang Z Q, Yang Y R, Xie S F, Zhang S T. A new approach of ellipsometry for studying adsorption of iodine on platinum electrode, 1997, Vol. 97 - 1, Ps - 47, No. 1109, May 4 - 9 Montreal, Quebec, Canada
- 39 陶凌辉. 椭圆法对电化学吸附的研究: [硕士论文]. 重庆: 重庆大学应用化学系, 1997
- 40 Arwin H. Spectroscopic ellipsometry and biology: recent developments. and challenges. *Thin Solid Films*, 1998, 313 - 314: 764~774
- 41 叶芝祥, 黄宗卿. 分析电化学反应的椭圆偏振光谱法对抗原抗体反应的研究. *科学通报*, 1996, 41(11): 1 054
- 42 陈昌国, 黄宗卿. 现场 X-射线衍射对电化学反应的研究. *重庆大学学报*, 1998, 11(8): 35~40
- 43 陈昌国, 黄宗卿. 现场 X-射线衍射电化研究的新进展. *重庆大学学报*, 1992, 15(1): 5~9
- 44 张胜涛, 陶长元, 李念兵, 黄宗卿, 徐楚韶. 掠射椭圆偏振法对 $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ 电极反应的研究. *电化学*, 1997, 3(3): 258~262