

• 研究论文 •

扫描电化学显微镜沉积六氰合铁酸盐微阵及其催化活性成像

李建平^{*,a} 方成^a 顾海宁^b

(^a 桂林工学院材料与化学工程系 桂林 541004)

(^b 浙江大学化学系 杭州 310028)

摘要 采用扫描电化学显微技术在玻碳电极表面沉积出 $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ 和 $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ 微阵, 并对所得的微阵结构进行了可视化表征. 铜微电极和镀铁铂微电极阳极化产生金属离子, 然后与玻碳电极(基底电极)上还原产生的 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 在微区生成六氰合铁酸盐沉淀, 操纵探针以跳跃沉积方式可以得到沉淀的点阵结构. 通过改变 $K_3[Fe(CN)_6]$ 的浓度和沉积时间可以调整沉淀斑的直径和厚度. 扫描电化学显微镜成像表明微阵结构对多巴胺的氧化和过氧化氢的还原有明显的电催化作用.

关键词 扫描电化学显微镜; 微阵列; 六氰合铁酸盐; 多巴胺; 过氧化氢; 成像

Deposition and Catalytic Activity Imaging of Metal Hexacyanoferrate Microarray by Scanning Electrochemical Microscopy

LI, Jian-Ping^{*,a} FANG, Cheng^a GU, Hai-Ning^b

(^a Department of Materials and Chemistry Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004)

(^b Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

Abstract Scanning electrochemical microscopy (SECM) was used to deposit and visually characterize localized precipitate microarrays of copper hexacyanoferrate and iron hexacyanoferrate on glassy carbon electrode (GCE), respectively. Dissolution of a sacrificial Cu microelectrode and stripping of Fe pre-deposited on a platinum microelectrode generated relevant metal cations in the gap between the microelectrode and the GCE, which precipitated some $[Fe(CN)_6]^{4-}$ anions that were generated simultaneously by reduction of $[Fe(CN)_6]^{3-}$ at the GCE. By moving the microelectrode in the "skip-dip deposition" mode, precipitate-dot microarrays of copper hexacyanoferrate (CuHCF) and iron hexacyanoferrate (FeHCF), typically of about 25 μm diameter for each dot, was fabricated, respectively. The diameter and thickness of disk-shaped precipitate dot could be modified by changing the concentration of $K_3[Fe(CN)_6]$ or the deposition time. The deposited metal hexacyanoferrate microstructures showed catalytic activity for the oxidation of dopamine and the reduction of hydrogen peroxide, respectively, which were characterized visually by SECM.

Keywords scanning electrochemical microscopy; microarray; hexacyanoferrate; dopamine; hydrogen peroxide; imaging

具有识别功能的微观结构在组合化学和高通量筛选方面有良好的应用前景, 引起许多学者的极大关注^[1]. 近年来, 扫描电化学显微技术(SECM)已被用于固体表

面的微区修饰^[2]. 修饰过程中经常采用微区电聚合反应^[3]、金属刻蚀^[4]、自组装膜脱附^[5]、微区扰动化学平衡^[6]、微区产生沉淀剂^[7]和点蚀引发剂^[8]等方法. 另外,

* E-mail: likianping@263.net

Received September 26, 2005; revised March 9, 2006; accepted May 11, 2006.

广西高校百名中青年学科带头人资助计划(No. [2005]64)和桂林工学院博士基金资助项目.

扫描电化学显微技术还广泛用于复合电极^[9]和催化活性表面^[10]的表征, 以及两相界面^[11]的表征, 已经成为各种表面微区电化学活性成像的常用方法。

普鲁士蓝及其它固态六氰合铁酸盐化合物具有奇特的电化学性质^[12], 归纳起来源于两点: 含有氧化还原活性离子对; 具有选择性的金属离子孔洞和通道。基于这些特性, 人们在多种电极材料上修饰固态六氰合铁酸盐沉淀膜, 制备了许多离子选择电极^[13,14]和安培型传感器^[15,16]。

本研究采用新型的 SECM 微区电沉积法分别得到了 $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ 和 $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ 点阵结构。用电刻蚀-熔封法制成铜微电极, 在铂微电极上镀铁制成镀铁铂微电极。牺牲铜微电极或镀铁铂微电极产生相关过渡金属离子, 同时 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 在玻碳电极(基底电极)上还原产生 $[Fe(CN)_6]^{4-}$, 金属离子不会在基底电极上还原^[17], 而是在间隙微区与 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 发生沉淀反应, 生成六氰合铁酸盐沉淀。操纵探针以跳跃方式前行可以得到固态六氰合铁酸盐点阵结构, 改变 $K_3[Fe(CN)_6]$ 的浓度和沉积时间来调整沉积斑的直径和厚度。并采用 SECM 对所得的微阵结构进行了可视化表征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

微区沉积和催化活性成像在 CHI900A 型扫描电化学显微镜(SECM, CH Instruments Inc., Austin, TX)上进行, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 所有电位值均相对于 Ag/AgCl 电极, 辅助电极为铂丝, 基底电极(E_S)为玻碳电极(GCE, $\phi=2$ mm)或银片, 探针电极(E_T)为自制铜微电极(Cu-ME, $\phi=10$ μm)或铂微电极(Pt-UME, $\phi=10$ μm)。JSM-6460 型电子显微镜(日本电子株式会社); 铂金埃默默 PHI 5500 ESCA 系统(Perkin Elmer, Wellesley, MA, USA)。所有测定均在室温(24~26 $^{\circ}\text{C}$)下进行。

超细铜丝购于 Goodfellow 公司(Goodfellow Co., Oxford, UK), 实验中使用的试剂均为分析纯, 试验用水为去离子水。

1.2 微电极制作

将 2 cm 长细铜丝的一端用 2 V 交流电刻蚀成尖端直径约 10 μm 的锥形体, 另一端用焊锡焊接在较粗的铜引线上。装入拉制好的长 5 cm 的硬质玻璃毛细管中, 并使铜丝尖端露出少许, 另一端用胶水将其与玻璃管固定在一起。然后用酒精灯将玻璃毛细管前端熔封起来。先用 200 目的细砂纸将尖端打磨平整, 然后依次用 0.5, 0.3 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉在打磨布上抛光至镜面。依次用丙酮, 酒精和蒸馏水超声清洗各 5 min, 最后用蒸馏

水冲洗, 晾干备用。

镀铁铂微电极: 按照与 Gao 等^[18]类似的方法在铂微电极($\phi_t=10$ μm)上沉积铁, 沉积液为 1×10^{-3} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeCl_3 , 电位从 -0.5 V 扫描至 -1.15 V, 并在 -1.15 V 保持 1 min 后取出, 用水清洗干净。

1.3 微阵列制备和表征

利用 CHI900A 型扫描电化学显微镜(SECM)的接近电流曲线法(PAC)将探针电极接触基底电极, 然后后撤 10 μm 。分别设置探针和基底电极电位, 进行恒电位沉积, 操纵探针以跳跃方式前行, 即可得到六氰合铁酸盐微点阵结构。

使用 SECM 对所得的 $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ 和 $KFe[Fe(CN)_6]$ 微结构的催化活性进行表征。用作扫描电镜(SEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)分析的样品是在银片电极上沉积的 $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ 。

2 结果与讨论

2.1 微区沉积 $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ 和 $KFe[Fe(CN)_6]$

于 $K_3[Fe(CN)_6]$ -KCl 溶液中, 用接近电流曲线法(PAC)将 Cu-ME 探针电极接触 GCE 基底电极, 然后后撤 10 μm 。调节 Cu-ME 探针电极电位为 +1.00 V 和 GCE 基底电极电位为 0.0 V。探针电极上的铜溶出形成 Cu^{2+} , 而 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 在基底电极还原产生 $[Fe(CN)_6]^{4-}$, 两者扩散相遇形成 $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ 沉淀, 沉积于基底电极上。微区沉积 $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ 过程示意如图 1。由于受探针电极的屏蔽作用, 间隙中 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 的浓度低于探针的外边缘, 沉积主要发生在探针的外边缘区。

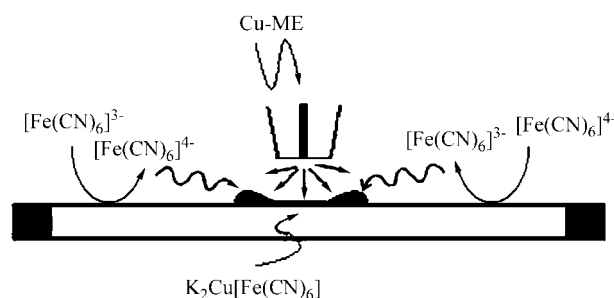


图 1 $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ 的微区沉积

Figure 1 Schematic presentation of local precipitation of $K_2Cu[Fe(CN)_6]$

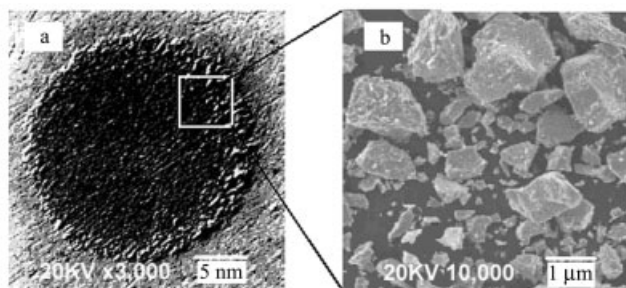
$K_2Cu[Fe(CN)_6]$ 圆盘形沉淀直径受沉积时间和 $K_3[Fe(CN)_6]$ 浓度影响, 见表 1。延长沉积时间或降低 $K_3[Fe(CN)_6]$ 浓度, 圆盘直径变大。这是由于探针生成 Cu^{2+} 的速度高于 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 在基底电极上还原的速度, Cu^{2+} 扩散出间隙带从而与远离 Cu^{2+} 离子源区域的 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 发生反应。沉积时间缩短为 10 s, 直径下降

表1 沉积时间和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 浓度对沉淀的影响Table 1 Influence of deposition time and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ concentration on the diameter of the precipitate

$c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Deposition time/s	Diameter/ μm
2×10^{-3}	20	100
2×10^{-3}	10	55
2×10^{-3}	5	No precipitate visible
1×10^{-2}	5	25
5×10^{-2}	5	No precipitate visible

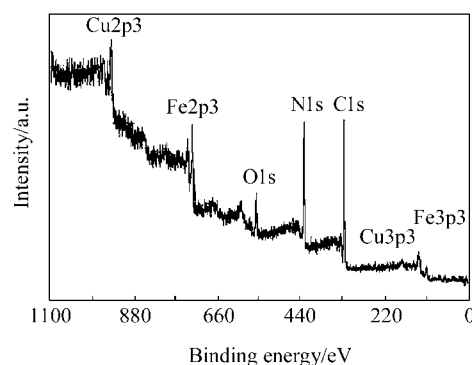
了近一半. 继续缩短沉积时间则圆盘直径不断下降, 甚至沉积现象消失, 因为过短的沉积时间导致探针周围溶液中沉淀剂的浓度太低. 增大 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 浓度, 导致沉积反应速度加快, 使得沉淀堆积松散, 甚至出现不规则结构.

图2是在 $c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})=0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液中沉积10 s时 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉淀的SEM成像, 估计 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 圆盘形沉淀直径约为25 μm . 细节图2b上显示: 圆盘形沉淀内部主要是不定形微晶, 边缘以不连续的较大晶体为主. 这种晶形上的变化是由 Cu^{2+} 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的浓度比决定的, 圆盘形沉淀内部 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 略微不足, 而边缘区 Cu^{2+} 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的浓度比值接近化学计量比. 图3是 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉淀的X射线光电子能谱, 图上清晰可见 $\text{Cu}2\text{p}3$, $3\text{p}3$; $\text{Fe}2\text{p}3$, $3\text{p}3$; $\text{C}1\text{s}$ 和 $\text{N}1\text{s}$ 谱线, 其中 $\text{O}1\text{s}$ 可能因 CuO 杂质所致.

图2 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 圆盘形沉淀的扫描电镜图Figure 2 SEM image of disk-shaped precipitation of $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

将镀铁的铂微电极转入SECM电极池中, 注入空气饱和过的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液, 设置探针电极电位 $E_T=-1.0\text{ V}$, 当氧还原的负反馈电流(i_T)达到扩散电流($i_{T,\infty}$)的50%时停止接近过程. 连接玻碳基底电极, 设置玻碳电极电位 $E_S=+1.0\text{ V}$, 更换电解质溶液为 $2\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]+0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl . 探针电极 E_T 从 -1.0 V 扫到 $+0.75\text{ V}$, 使铁溶出, 随后基底电极 E_S 从 $+1.0\text{ V}$ 扫到 0.0 V , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 还原成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 并与

溶出的铁离子形成 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉淀.

图3 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 圆盘形沉淀的X射线光电子能谱Figure 3 XPS pattern of disk-shaped precipitation of $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

采用两步方案生成的 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的沉淀结构中, 中间薄, 四周较厚, 类似于 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的圆盘结构. 较厚部分对应于 Fe^{3+} 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的混合带, 因为微电极屏蔽和绝缘作用, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 多在微电极-基底电极间隙的外部生成, 然后扩散入间隙区. 此外, Fe^{3+} 溶出与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 开始生成之间的时间差决定 Fe^{3+} 从Pt-UME向外扩散的远近, 从而决定圆盘的直径大小.

2.2 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 膜厚度

直径为10 μm 的Cu-UME探针在 $c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})=0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液中沉积5 s时 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉淀的直径约为25 μm , 溶出电流为0.20 nA. 根据法拉第定律可以推出Cu丝溶出速度的计算公式为 $v=inF$, 由此公式计算出的铜丝溶出速度为 $v=2.59\times 10^{-15}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$, 折算成铜丝长度为 $234\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中四分子单元的晶胞常数 $a=10.2\times 10^{-10}\text{ m}^{[14]}$, 计算得到 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的密度 ρ 约为 $2.21\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 沉淀的面积 $A=\pi(d/2)^2$, $d=25\text{ }\mu\text{m}$, 由公式 $d=vMt/\rho A$, $t=5\text{ s}$, 得出 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉淀的最大平均厚度 d 为4.22 μm .

2.3 微阵催化活性成像

Bard^[19]已经证实基底上异相电子传递速度会影响SECM信号, 基底材料不同, 异相电子传递速度也不同, 基于此可以对修饰电极不同区域进行成像分析. 为了证实 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 对多巴胺氧化过程的催化作用, 按照Pauliukaite^[20]的方法制备出 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 修饰GCE. 从循环伏安图(图4)可以看出, 在裸玻碳电极上多巴胺有很小的氧化峰和还原峰(图4b), 而 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 修饰GCE在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{HCl}+0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 溶液中, 于 $+0.35\text{ V}$ 左右, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 有一对良好的氧化还原峰^[21](图4c); 加入 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 多巴胺后, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 的氧化峰增大, 而还原峰相应减小(图4d), 证明多巴胺被

$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 电子媒介催化氧化.

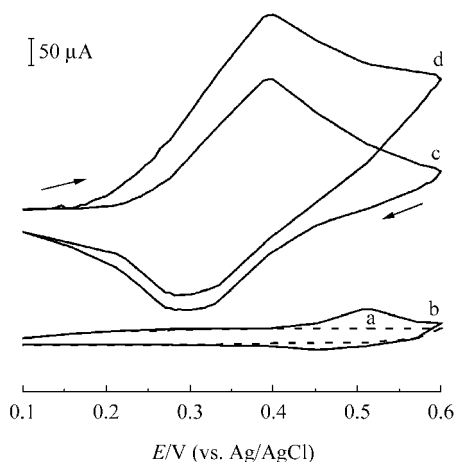


图4 循环伏安图

Figure 4 Cyclic voltammogram of catalytic oxidation of 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ dopamine in 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl + 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl (a) bare glass carbon electrode; (b) dopamine oxidation at bare electrode; (c) CuHCF modified glass carbon electrode; (d) dopamine oxidation at CuHCF modified glass carbon electrode; scanning rate: 100 mV/s

另外, 于 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 多巴胺 + 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl + 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 溶液中, 设置 Pt-UME 探针收集电位 $E_T = -0.40$ V, $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{GCE}$ 基底发生电位 $E_s = +0.40$ V, 得到的 SG/TC 模式成像如图 5. 多巴胺仅在有 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的微区被快速催化氧化成多巴胺邻醌, 多巴胺邻醌在 Pt-UME 探针上还原, 从而产生正反馈信号.

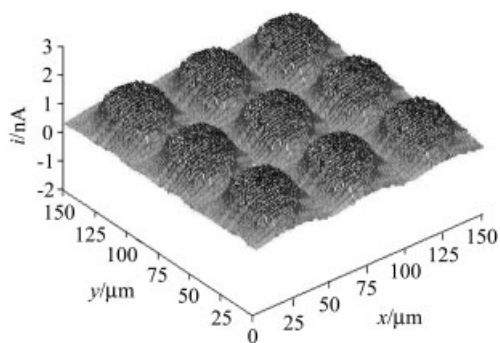


图5 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 催化氧化多巴胺的 SG/TC 成像

Figure 5 SECM SG/TC image of the electrocatalytic activity of $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ precipitate for the oxidation of dopamine

将沉积有 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的玻璃碳电极 ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{GCE}$) 置于 2 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 + 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS + 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液, 设置 Pt-UME 探针电位 $E_T = +0.60$ V, $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{GCE}$ 基底电位 $E_s = -0.60$ V, 得到的负反馈 (FB) 成像如图 6. H_2O_2 在有沉积物 $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的区域被快速催化还原成水, 致使 H_2O_2 浓度下降, 所以探针

电极检测到的 H_2O_2 氧化电流变小, 从而得到负反馈图像.

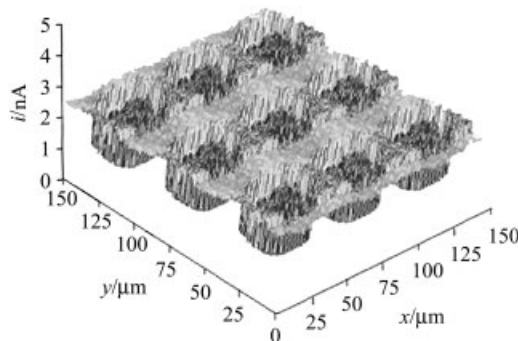


图6 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 催化 H_2O_2 还原的 FB 成像

Figure 6 SECM FB image of the electrocatalytic activity of $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ precipitate for the reduction of H_2O_2

2.4 微阵催化活性 SECM 成像与 SEM 成像尺度比较

SECM 成像为微区浓差的成像, 电化学反应导致了基底电极区域与本体溶液的浓度差异. 图 7 是基底电极上单个沉淀点发生电化学反应至某一时刻 t 时 ($t_3 > t_2 > t_1$) 反应物或产物的扩散场示意图, 各时刻对应的半圆表示等浓度截面 (实际上为半球面). SECM 实验中, 如果探针从扩散场的中下部穿过, 则 SECM 测得沉淀点尺寸均应该大于 SEM 尺寸. 探针从扩散场的顶部穿过, 则小于 SEM 尺寸, 可见 SECM 测定结果与探针-基底间距有关. 此外, 该结果还与基底电极反应的时间尺度有关, 电化学反应至不同时刻的扩散场高度是不一样的. 所以, 后扫描到的沉淀点的 SECM 尺寸会比先扫描到的更大些. 但是适当加大探针扫描速度, 可以减小前后扫描所造成的上述差异, 如探针扫描速度 (步长/步进周期) 大于 100 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 相邻两个沉淀点的 SECM 尺寸偏差小于 1%.

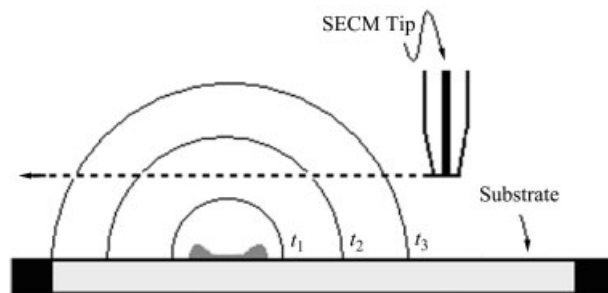


图7 SECM 基底沉淀点上电极反应导致的反应物或(和)产物的扩散场

Figure 7 Diffusion field of reactant or (and) product resulted from electrochemical reaction on precipitate dot of SECM substrate electrode

对于 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 催化氧化多巴胺的 SG/TC 成像

体系, 选择探针-基底间距为 10 μm , 基底电极反应时间 25 s, 探针扫描速度为步长 3 μm (increment distance)、步进周期 0.02 s (increment time); 对于 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 催化 H_2O_2 还原的 FB 成像体系, 选择探针-基底间距为 15 μm , 基底电极反应时间 11 s, 探针扫描速度为步长 3 μm 、步进周期 0.005 s. 合理选择以上四个参数, 对 SECM 和 SEM 图像积分后返算成圆形得到沉淀点的直径约为 25 μm , 上述两种电流模式下的微阵催化活性 SECM 成像与 SEM 成像尺度偏差在 1 μm 以下.

3 结论

采用 SECM 技术微区沉积了 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 该方法也可用于其它普鲁士蓝类似物的沉积. 考查了沉积时间和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 浓度对沉积斑的直径和厚度的影响: 缩短沉积时间或增大 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 浓度, 沉积斑直径和厚度均变小.

使用 SECM 对沉积物的催化活性进行成像分析, 发现 $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 微阵对多巴胺的氧化, $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 微阵对双氧水的还原有明显的电催化作用. 调整探针-基底间距、基底电极反应时间和探针扫描速度, 可使微阵催化活性 SECM 成像与 SEM 成像尺度偏差小于 4%. 该微阵和成像技术联用为功能结构的微型化和性能表征提供可能.

References

- 1 Wittstock, G. *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 372, 16.
- 2 Mandler, D.; Metzler, S.; Shohat, I. *Isr. J. Chem.* **1996**, 36, 73.
- 3 Kranz, C.; Gaub, H. E.; Schuhmann, W. *Adv. Mater.* **1996**, 8, 634.
- 4 Shiku, H.; Uchida, I.; Matsue, T. *Langmuir* **1997**, 1326, 7239.
- 5 Wilhelm, T.; Wittstock, G. *Mikrochim. Acta* **2000**, 133, 1.
- 6 Treutler, T. H.; Wittstock, G. *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 2923.
- 7 de Abril, O.; Mandler, D.; Unwin, P. R. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7, C71.
- 8 Still, J. W.; Wipf, D. O. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 2657.
- 9 Wittstock, G.; Gründig, B.; Strehlitz, B.; Zimmer, K. *Electroanalysis* **1998**, 10, 526.
- 10 Zhao, C.; Wittstock, G. *Biosens. Bioelectron.* **2005**, 20, 1277.
- 11 Zhang, Z. Q.; Shen, P.; Gao, Z.; Shao, Y. H. *Chin. Sci. Bull.* **2002**, 47, 1802 (in Chinese).
(张志权, 孙鹏, 高翌, 邵元华, 科学通报, **2002**, 47, 1802.)
- 12 Narayanan, S. S.; Scholz, F. *Electroanalysis*, **1999**, 11, 465.
- 13 Düssel, H.; Dostál, A. *J. Anal. Chem.* **1996**, 355, 21.
- 14 Hermes, M.; Scholz, F. *J. Solid State Electrochem.* **1997**, 1, 215.
- 15 Li, J.-P.; Peng, T.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 1419 (in Chinese).
(李建平, 彭图治, 化学学报, **2004**, 62, 1419.)
- 16 Cui, X. P.; Hong, L.; Lin, X. Q. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 526, 115.
- 17 Turyan, U.; Opara, K.; Orel, B. *Adv. Mater. B* **2000**, 12, 330.
- 18 Gao, Z.; Wang, G.; Li, P.; Zhao, Z. *Electrochim. Acta* **1991**, 36, 147.
- 19 Wipf, D. O.; Bard, A. J. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, 469.
- 20 Pauliukaite, R.; Ghica, M. E.; Christopher, M. A. B. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, 381, 972.
- 21 Shankaran, D. R.; Narayanan, S. S. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, 364, 686.

(A0509268 DING, W. F.; FAN, Y. Y.)