

1995-02-28

Atomic and Molecular-Perspectives in Electrochemical Interfaces

Zhaowu Tian

Recommended Citation

Zhaowu Tian. Atomic and Molecular-Perspectives in Electrochemical Interfaces[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1995 , 1(1): 1-7.

DOI: 10.61558/2993-074X.1256

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol1/iss1/1>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

中国电化学研究工作系列介绍

栏目说明:本栏目将逐期介绍我国从事电化学研究的若干主要单位的工作

探讨电化学生界面的原子-分子世界^①

(厦门大学电化学研究工作简介之一)

田 昭 武

(固体表面物理化学国家重点实验室,厦门大学化学系,厦门 361005)

厦门大学电化学研究工作内容包括:基础研究、新研究方法与仪器的研制以及应用研究.拟在本刊陆续予以介绍.作为厦门大学电化学研究工作简介的第一部分,本文主要介绍其如何利用现场分子振动光谱电化学实验技术和量子化学理论方法,从分子水平上探讨电化学生界面现象(包括吸附,电催化以及电极晶面的结构效应)和用于观察空间原子分辨的电化学扫描探针技术的研究结果.

1 研究问题的关键和策略

为了进一步提高电化学生理论和应用水平,必须从分子水平上研究电化学生吸附、电催化以及电极晶面的结构效应,关键在于从实验上提供能量分辨信息和空间高分辨信息并尽可能从量子化学和物质结构的观点对以下问题予以深入探讨:

- 吸附分子取向及与电极之间的电荷转移、键接情况.
- 由于吸附、共吸附以及电极电位移动导致分子内部电子集居和各键强的变化.
- 共吸附物种间相互作用及与电极作用的本质.
- 不同晶面结构的电极对于电极吸附和过程的影响.

在分子水平上研究电化学生界面之困难及其对策如下:

- 电化学生界面为液/固界面且有电极电位影响,必须现场研究才能反映实际情况,其实验和理论研究都比较困难,必须提高现有实验技术的灵敏度和选择性^[1,2].
- 电化学生吸附物种一般为单层或亚单层,远少于存在于体相的同物种数量,其信息易受严重干扰,采用表面增强拉曼散射(SERS),有利于突出吸附分子的信号(表面增强因子为 $10^3\sim 10^6$)^[3~5].对于非SERS活性电极则用FTIR技术或诱导产生SERS活性^[1,6].
- 尽可能采用各种晶面的单晶为电极^[7~10],以代替结构不够明确的多晶或非晶电极.
- 提出适当的量子化学模型和计算方法,以模拟金属表面及电极电位变化^[11~14].

^① 本文1994-12-19收到

2 研究结果简介

2.1 分子的吸附取向^[15~23]

水分子的吸附取向是重要而有趣的难题^[15,16]。因为水溶液在电化学系统中占据最重要地位,界面水分子对电化学双电层结构、吸附以及动力学过程均有重大影响。但由于作为溶剂的体相水分子浓度极大,水分子间的氢键作用强,所以用光谱方法检测界面水分子的实验及谱图分析都会遇到很大困难,而从微分电容曲线实验结果只能间接推测可能的吸附取向。我们利用SERS效应及采用特殊ORC方法、薄层方法和差谱方法相结合,尽量提高对吸附水的检测灵敏度,得到前人未能获得的宽广电位区内(-0.5 V至-2.0 V vs SCE)的表面水分子吸附取向变化的直接证据^[17],根据水分子振动峰的频率、强度和形状随电极电位变化的实验结果,提出水分子吸附的图象:随着电位由正方向朝极负方向移动,水的吸附取向经历由氧端吸附—多种取向并存的过渡阶段—双氢端吸附—单氢端吸附的四阶段的变化。其中多种取向并存(包括平躺)的过渡阶段发生在略负于PZC电位区间。值得指出的是,在极负电位(-1.3 V附近)区间, H₂大量析出而严重干扰电化学和谱学实验,测得吸附水分子信息极不容易,因此从未提出有关吸附模型。我们利用SERS独特的检测吸附物种的高灵敏度,发现在此电位区间表面水分子的弯曲振动峰高于伸缩振动峰高,这与体相水分子的两峰强度比值(1/20)截然相反,基于表面选择定律故而提出了单氢端吸附模型^[18,19]。十几年来SERS对水分子的研究仅限于银电极体系,最近我们将此拓宽至金电极体系,还研究二巯基嘧啶在银电极^[20,21]和苯胺在金电极^[22]及2-氨基咪啶在铜电极^[23]的吸附取向,对于不锈钢电极则用沉积银岛方式诱导产生SERS活性,由此研究二巯基苯并咪唑的吸附取向这些研究有助于从分子水平深入解释一些电极过程和缓蚀机理^[6,23~25]。

2.2 吸附分子与电极之间的电荷传递和吸附键以及分子内部的键强变化^[11~14]

从量子化学讨论电化学吸附是较难而尚属罕见的。我们首先建立电极表面的量子化学模型^[11~13]:(1)以具有电极金属的电子性质及原子排列构形的“金属态”原子簇模拟金属表面,其HOMO能级与金属Fermi能级相同。(2)以向“金属态”原子簇注入电荷以移动Fermi能级及能带的办法定量模拟电极电位的移动。利用此模型计算了CN⁻在Ag上的强吸附。结果表明,每个CN⁻离子反键轨道向Ag电极传递了0.16电子电荷而形成C-Ag吸附键,同时也增强了C、N间键合。电位负移则抑制电荷传递而削弱吸附作用。计算还表明,即使在零电荷电位以负,CN⁻仍能向Ag传递电荷而吸附于表面,相比之下,SCN⁻则不能。以上计算结果很好地解释了实验中类卤离子谱峰频率的移动及其吸脱附实验的结果^[13]。量子化学计算表明CO在Pt上吸附的CO键强及振动频率随电位正移而按 $dv_{CO}/d\varphi = 35 \text{ cm}^{-1}\text{V}^{-1}$ 规律变化,红外光谱测得CO的谱峰频率与电位的定量关系符合量子化学计算的结果^[14]。

2.3 共吸附现象的细节及其分类依据^[24~29]

共吸附现象比单独吸附更为复杂,我们针对物种的振动谱峰频率和强度通常因共吸附而改变的特点,并利用SERS的高灵敏度研究无机离子与有机分子或溶剂分子共吸附的细节,可将其进一步分类为竞争共吸附、物理诱导共吸附和化学诱导共吸附^[24,25]。两物种在不同的电位区可表现出竞争或诱导共吸附的不同作用本质。例如在荷正电的Ag上,与硫脲共吸附的

SCN⁻ 谱峰频率比单独吸附的低了约 15 cm⁻¹, 强度也明显减弱. 硫脲的变化却较不显著. 表明两者竞争共吸附中硫脲略强于 SCN⁻. 当电位比 SCN⁻ 单独存在的脱附电位 -1.0 V 更负时, 硫脲可能通过其 NH₂⁺ 基团诱导 SCN⁻ 共吸附于表面, 此时被诱导物种不与电极直接作用而表现出其谱峰频率不仅与在体相中的频率相同且不随电位改变, 这种诱导共吸附称为物理诱导共吸附^[24~26]. 另一种诱导共吸附可称为化学诱导共吸附, 例如硫脲与 Cl⁻ 共存且当电位负移至 Cl⁻ 单独存在的脱附电位时, 硫脲可使 Cl⁻ 被诱导而直接吸附于 Ag 表面. 表现为 Ag-Cl 谱峰出现在 -0.6 V 至 -0.9 V 区间且其频率随电位明显改变^[28]. 我们还较深入地研究了共吸附层的结构和形成过程的动力学^[25, 26, 29].

2.4 利用分子探针方法研究各类吸附^[30, 32~34]

利用 CO 的吸附或 HCOOH 等分子的解离吸附过程作为“分子探针”, 并用分子振动光谱检测其它表面吸附物(如无机离子, 金属原子等)对探针分子吸附的影响, 从而得到其与电极表面相互作用的本质信息. 例如研究 S 和 Bi 吸附对 Pt 表面的作用时, 以 CO 为探针分子, 在相同电位和相同 CO 覆盖度下, S 的吸附使 CO 伸缩振动频率约升高了 8 cm⁻¹, 结合量子化学分析, 从而知道 S 的吸附减少了 Pt 的 d 电子向 CO 的反键 2π* 轨道的转移, 而 Bi 的吸附则起相反的作用^[30]. 应用上述方法检测金属和非金属原子(Pb, Cd, Sb, Bi, S 等)与 CO 等在铂表面共吸附和电化学催化中各种反应中间体的吸附成键, 在分子水平上深入认识, 并发现在有机小分子与铂电极表面相互作用中只有当含氧官能团处于碳键末端且至少有一氢原子与该官能碳相连时才能发生解离吸附为 CO 的反应规律^[32~34].

2.5 单晶晶面结构效应^[7~10, 37]

通过对自行研制的 Pt(100)、Pt(211)、Pt(911)、Pt(332)等十种 Pt 单晶电极的研究, 论证这些晶面的电化学性能与其表面原子排列结构的密切关系. 阶梯晶面由于含有基础晶面((100)、(111))对称结构组成的平台和阶梯, 既具有基础晶面性能的某些组合又有特殊性. 如 Pt(331)电极表面主要含(110)对称结构, 由于单原子阶梯的存在使表面结构趋于稳定, 从而表现出比 Pt(110)电极更高的活性和稳定性. 提出了具有较高活性和稳定性的表面位的结构模型. 如由(100)对称平台与(100)对称结构阶梯组成的椅式六边立体结构面位, 由(111)平台与(100)阶梯, 或(100)平台与(111)阶梯组成的折叠式五边立体结构表面位等. 此外, 还研究了氧的吸附导致铂单晶电极表面结构重组、金属离子 UPD 过程中的表面随电位而变化、表面吸附原子覆盖度变化时导致表面吸附层原子排列从一种有序结构突变为另一种有序结构的过程, 等等. 某些有机小分子解离吸附反应的速度随铂单晶电极表面结构不同而变化, 例如位于同一晶体带上的晶面, 其速度大小次序为 Pt(110) > Pt(610) > Pt(100), 此外, 还进行了有机小分子在铂单晶电极表面解离吸附分子过程的动力学研究^[37, 39].

2.6 研究有机小分子的直接阳极催化氧化^[10, 31, 35, 36, 38, 40~42]

结合有机小分子直接燃料电池, 一方面在分子水平上研究电催化反应机理和探讨实现反应途径控制的措施, 另一方面则在表面原子排列和电子结构层次上表征和研制高性能电催化剂, 检测出一系列反应物(甲醇、乙二醇、等)氧化过程中的反应活性中间体、毒性中间体, 讨论了这些物种在电极表面的吸附成键机制, 并对经活性中间体和毒性中间体两种反应途径的反

应过程进行了详细的描述, 发展了对有机小分子双途径氧化机理的认识, 例如, 甲酸在 Pt (100) 和 Pt (111) 单晶电极上的氧化机理, 1, 2 丙二醇在 Pt 电极上氧化机理, 丙三醇在铂电极上氧化机理, 乙二醇在 Pt 电极上氧化机理等等^[36, 38, 40, 41]. 在此基础上, 通过以不同的原子或基团修饰电催化剂表面, 阻止毒性中间体的生成, 初步实现反应途径的选择, 使反应只朝生成活性中间体的途径进行^[35]. 例如在铂电极表面修饰 Sb_{ads} 吸附原子后, 甲酸的氧化中不再生成毒性中间体 CO 物种, 而反应活性中间体 -COOH 则转化为容易在 Sb_{ads} 上吸附的 -OOCH 物种, 使反应速率提高了近 70 倍^[35]. 此外, 还尝试在表面微观结构的层次上设计和制备高性能电催化剂表面^[42]. 例如, 根据铂单晶面作为模型电催化剂的研究, 得到了具有较高电催化活性的表面结构模型, 我们在玻碳表面沉积铂黑制备实用型电催化剂时, 采取措施使沉积在玻碳表面的铂黑晶体向某一方向取向, 从而得到更高活性的电催化表面.

2.7 电化学扫描隧道显微术 (ECSTM) 的建立及空间原子分辨的观察结果

扫描隧道显微术是具有原子分辨率的表面科学新技术, 近年来已成为现场研究电化学体系的最重要谱学技术之一. 我们自制的 ECSTM 减少了在 STM 针尖上的电化学反应电流^[43, 44]. 用之研究了铜在高序热解石墨 (HOPG) 上的电沉积过程, 现场观察到 Cu 在 HOPG 上亚单层吸附晶格的形成, 而且是在过电位沉积的条件下. 实验结果表明 HOPG ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° -Cu 吸附晶格的形成是 Cu 在 HOPG 上电沉积的初始步骤, 同时表明了在这样的条件下金属原子在异种物体表面上电沉积过程中的亚单层吸附也可以在过电位区间存在^[45, 46]. 多层硬脂酸银 L-B 膜/HOPG 在酸性溶液中通过电化学还原, 可以制备出夹在亲水层内的银原子簇. 用 ECSTM 研究这种 L-B 膜, 观察到多层硬脂酸 L-B 膜的表面分子结构: 疏水基表面的 ECSTM 图象具有良好的六次轴对称性; 而亲水基表面由于相邻分子的羧基间形成强氢键而自组装, 因此观察到具有网状的 (2×1) 重构结构^[47]. 实验表明, 银原子簇的存在可能是 ECSTM 观察多层硬脂酸 L-B 膜分子分辨率结构的必要条件. 还在 ECSTM 的基础上引伸出在纳米技术中的新课题: 用于三维纳米图形复制加工的约束刻蚀层技术 (CELT)^[48, 49].

感谢国家自然科学基金的支持以及孙世刚、田中群、林文锋和谢兆雄等同志对本文写作的协助.

Atomic and Molecular-Perspectives in Electrochemical Interfaces

Tian Zhaowu

(State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The following recent studies on the atomic and molecular-perspectives at electrochemical interfaces using Raman, IR, STM and quantum chemical method by electrochemistry group in Xiamen University are briefly reviewed.

1. Orientation, charge transfer and bonding of adsorbed molecules.

2. Adsorption effect, electrode potential effect and adatom effect on the electron populations and strength of intramolecular bonds of the adsorbed molecules.
3. Detailed classification into various types (e. g., competitive, chemically inductive, physical inductive etc.) of coadsorption on electrodes according to the above-mentioned effects.
4. Single crystal face structure effect and adatom effect on the kinetics and the mechanisms of electrocatalytic oxidation processes of small organic molecules.
5. Electrochemical scanning tunneling microscopy (ECSTM) specially designed for reducing the interference of Faraday current of tip on tunneling current and observations at atomic-molecular level for Cu/HOPG and self-assembled LB film.

Key words in-situ spectroelectrochemistry, Adsorption, Electrocatalysis, Scanning probe techniques

Reference:

- 1 田中群, 孙世刚, 罗瑾, 杨勇. 现场光谱电化学研究新进展. 物理化学学报, 1994, 10(9):860
- 2 田中群, 李五湖, 穆纪千, 毛秉伟, 陈捷光, 卓向东, 郑炜, 王铎, 颜恩柔. Raman-STM 联用系统及初步实验. 物理化学学报, 1994, 10(12):1062
- 3 Li W H, Tian Z Q, Gao J S, Xue Q. In-situ Time-resolved Raman Spectroscopic Studies of Silver Electrode in NaSCN Solution. *Chinese Chemical Letter*, 1993, 4:829
- 4 Tian Z Q, Lin W F, Mao B W. Potential Averaged Surface-Enhanced Raman Spectroscopic SCN⁻ Adsorbed at Ag Electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 319:403
- 5 田中群, 李五湖, 毛秉伟, 钟起玲. 电位平均SERS技术研究物种在整个吸附电位区间的行为. 科学通报, 1993, 15:1439
- 6 查英华, 魏宝明, 田中群, 林昌健. 表面增强拉曼光谱用于不锈钢缓蚀机理的研究. 腐蚀科学与防护技术. 1994, 6:58
- 7 Sun S G, Chen A C, Huang T S, Li J B, Tian Z W. Electrocatalytic Properties of Pt(111), Pt(332), Pt(331), and Pt(110) Single crystal Electrodes towards Ethylene Glycol Oxidation in Sulphuric Acid Solutions. *J. Electroanal Chem.*, 1992, 340:213
- 8 孙世刚, Clavilier J. 铂单晶(210), (310)和(610)阶梯晶面在甲酸氧化中的电催化特性. 高等学校化学学报, 1990, 11:998
- 9 孙世刚, 陈爱成, 黄探, 李竟白. 一种金属单晶电极制备方法的建立和Cu²⁺在铂单晶上UPD过程的研究. 高等学校化学学报, 1992, 13:390
- 10 孙世刚. 吸附原子电催化机理的研究铂单晶(100)晶面上Pb、Cd吸附原子在甲酸电氧化中的助催化特性. 物理化学学报, 1990, 3:364
- 11 Lin W F, Sun S G, Tian Z Q, Tian Z W. A Microscopic Modelling and Quantum Chemical Treatment of Adsorption at Electrochemical Interfaces. *Chinese Science Bulletin*, 1994, 39:27
- 12 Lin W F, Tian Z Q, Sun S G, Tian Z W. Quantum Chemistry Studied on Electronic Properties of CN⁻ Adsorbed on Silver Electrodes. *Electrochimica Acta*, 1992, 37(2):211

- 13 林文锋. 电化学吸附及电催化过程的量子化学和现场光谱的联合研究. 厦门大学博士学位论文, 1991
- 14 Lin W F, Sun S G, Tian Z Q, Tian Z W. Quantum Chemistry and insitu FTIR Spectroscopy Studies on Potential-dependent Properties of CO Adsorbed on Pt Electrodes. *Electrochimica Acta*, 1993, 38:1107
- 15 Tian Z Q, Lin T Q, Lian Y Z. Surface-Enhanced Raman Scattering of Water in Highly Concentrated NaClO₄ Systems. *Science in China(Series B)*, 1990, 9:1025
- 16 Tian Z Q, Lin T Q, Lian Y Z. SERS Studies on Interfacial Water in Concentrated NaClO₄ Solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 265:277
- 17 Tian Z Q, Sigalaev S K, Zou S Z, Mao B W. The Observation of SERS of Water in a Wide Potential Range. *Electrochim. Acta*, 1994, 39:2195
- 18 Tian Z Q, Mao B W. SERS Characterization of Adsorbed Water at Very Negative Potentials. *Chinese Chemical Letter*, 1993, 4:625
- 19 邹受忠, 张蕴鸿, 陈燕霞, 田中群. 水在Ag 电极上取向与结构的SERS 研究. 高等学校化学学报, 1995, 16(2)
- 20 Li W H, Mao B W, Tian Z Q. Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Studies on Silver Electrodes in the Presence of 2-Mercaptopyrimidine. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1995, 26:56
- 21 田中群, 李五湖, 陈衍珍. 电位平均SERS 技术研究二巯基嘧啶与银电极的作用. 光散射学报, 1992, 4:121
- 22 田中群, 雷良才, 景遐斌. 苯胺在银和金电极上的表面增强拉曼光谱. 物理化学学报, 1988, 4:458
- 23 林仲华, 王逢春, 田中群. 2-氨基咪唑对铜的缓蚀机理. 物理化学学报, 1992, 8:87
- 24 田中群. 表面增强拉曼光谱研究电化学中的共吸附现象. 物理化学学报, 1988, 4:344
- 25 李五湖. 表面增强拉曼光谱技术研究电化学吸附及其与扫描隧道显微镜联用系统的建立. 厦门大学博士学位论文, 1994
- 26 Tian Z Q, Li W H, Mao B W, Gao J S. Surface Enhanced Raman Spectroscopic Studies on Structural Dynamics of Coadsorption of Thiourea and ClO₄⁻ at Ag Electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 379:271
- 27 Tian Z Q. Fleischmann, M Raman Spectroscopic Studies on the Complexation and Adsorbed Behaviour of Thiourea. *Chem. J. Chinese Univ.*, 1989, 5:265
- 28 Tian Z Q, Lian Y Z. Fleischmann M In-situ Raman Spectroscopic Studies on Coadsorption of Thiourea with Anions at Ag Electrodes. *Electrochimica Acta.*, 1990, 35:879
- 29 田中群, 李五湖, 高劲松, 毛秉伟. SERS 谱峰对电极电位阶跃的不同响应速率的证据. 物理化学学报, 1993, 9(6):721
- 30 Lin W F, Sun S G, Tian Z W Investigations of Coadsorption of Carbon Monoxide with S or Bi Adatoms at a Platinum Electrode by in-situ FTIR Spectroscopy and Quantum Chemistry Analysis. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 364:1
- 31 Suarez P, P. Suarez, Wu H H, Sun S G. Mechanism of Glucose Electro-Oxidation: Voltammetric and In situ FTIR Reflectance Spectroscopic Studies. *Chinese Science Bulletin*, 1992, 37:997
- 32 Sun S G, Yang D F, Tian Z W. Insitu FTIR Studies on the Adsorption and Oxidation of n-Propanol and Isopropanol at a Platinum Electrode In Sulphuric Acid Solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 289:177
- 33 Sun S G, Yang D F, Tian Z W. Insitu FTIR Spectroscopic Studies of Electrocatalytic Processes----Oxidation of n-Propanol on Pt Electrode. *Progress in Natural Science*, 1991, 1:48
- 34 Sun S G, Chen A C. In Situ FTIR Features During Oxygen Adsorption and Carbon Monoxide Oxidation at a Platinum Electrode In Dilute Alkaline Solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 323:319
- 35 Sun S G, Lin Y. Current Oscillation During Oxidation of Formic Acid on Pt/Sb and Electrode. *Progress in Natural*

- Science*, 1992, 2;351
- 36 Sun S G. "Kinetics Aspects of Oxidation of Isopropanol on Pt Electrode Investigated by in situ Time-resolved FTIR Spectroscopy". *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 375;401
- 37 Sun S G. "Kinetics of Dissociative Adsorption of Formic acid on Pt(100), Pt(610), Pt(210), Pt(110) Single Crystal Electrode in Perchloric Acid Solutions". *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 370;273
- 38 孙世刚, 杨东方, 田昭武. 丙三醇在 Pt 电极上吸附和氧化过程的原位 FTIR 反射光谱研究. *化学学报*, 1992, 50;533
- 39 孙世刚, 王津建, 穆纪千. 甲酸在 Pt(100) 单晶电极表面解离吸附过程的动力学. *物理化学学报*, 1992, 8;732
- 40 陈爱成, 孙世刚. 乙二醇在铂电极上吸附和氧化过程的现场 FTIR 光谱研究. *高等学校化学学报*, 1994, 15;401
- 41 孙世刚, 杨东方, 田昭武. 酸性介质中 1,2-丙二醇在铂电极上吸附和氧化过程的原位 FTIR 反射光谱研究. *物理化学学报*, 1992, 8;59
- 42 陈声培, 孙世刚, 黄泰山. 玻碳表面铂黑电极的结构与电催化活性. *科学通报*, 1994, 39;2 046
- 43 Tian Z W, Zhuo X D, Mu J Q, Ye J H, Fen Z D, Mao B W, Bai C L, Dai C D. A New Electrochemical Scanning Tunneling Microscope. *Ultramicroscopy*, 1992, 42;460
- 44 Mao B W, Ye J H, Zhuo X D, Mu J Q, Fen Z D, Tian Z W. A New Method of STM Tip Fabrication for In-Situ Electrochemical Studies. *Ultramicroscopy*, 1992, 42;464
- 45 李春增, 谢兆雄, 毛秉伟, 卓向东, 穆纪千, 叶建辉, 冯祖德, 田昭武. Cu 在 HOPG 上电化学沉积的原子分辨 ECSTM 现场观测. *高等学校化学学报*, 1993, 14;706
- 46 李春增. 电化学扫描隧道显微技术. 厦门大学博士学位论文, 1993
- 47 Zhang Y H, Xie Z X, Hua B Z, Mao B W, Chen Y Z, Tian Z W. STM Observations of a Self-Assembled Structure of Stearic Acid Langmuir-Blodgett Films with Molecular Resolution. *To be published*
- 48 Tian Z W, Fen Z D, Tian Z Q, Zhuo X D, Mu J Q, Li C Z, Lin H S, Ren B, Zhuo Z X, Hu W L. Confined Etchant Layer Technique for Two-Dimensional Lithography at High Resolution using Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy. *Faraday Discussion*, 1992, 94;37
- 49 Tian Z W, Lin Z H, Tian Z Q, Luo J, Lin H S, Hu W L. Confined Etchant layer Technique for Photo Electrochemical Nanolithography. in "*Photochemical and Photoelectrochemical Conversion and Storage of Solar Energy*". *International Academic Publisher*, Beijing, 1992;249