

2009-05-28

Developments of Scanning Electrochemical Probes and Their Applications in Studying of Localized Corrosions

Chang-Jian LIN

Yan LI

Bin LIN

Rong-gang HU

Min ZHANG

Xiang-dong ZHUO

Rong-gui DU

Recommended Citation

Chang-Jian LIN, Yan LI, Bin LIN, Rong-gang HU, Min ZHANG, Xiang-dong ZHUO, Rong-gui DU. Developments of Scanning Electrochemical Probes and Their Applications in Studying of Localized Corrosions[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(2): 121-128.

DOI: 10.61558/2993-074X.1966

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss2/1>

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.

扫描电化学微探针的发展及其在局部腐蚀研究中的应用

林昌健^{*}, 李彦, 林斌, 胡融刚, 张敏, 卓向东, 杜荣归

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 简要概述当前国内外具有空间分辨能力的扫描微探针技术及其在腐蚀研究中的应用, 包括扫描微电极技术 (SMET)、扫描电化学显微镜 (SECM)、原子力显微镜 (AFM)、扫描 Kelvin 探针技术 (SKP) 等, 其中 SMET、SECM、SKP 及局部交流阻抗技术可直接测定腐蚀电极表面或界面电化学不均一性的分布图像, 而原子力显微镜技术则是通过分子间作用力从纳米尺寸测量腐蚀过程表面形貌的变化。文中侧重介绍作者近年先后建立的具有微米空间分辨度的电化学微探针技术, 并利用各种扫描探针技术研究金属-溶液界面电化学不均一性及其局部腐蚀过程。研究表明, 空间分辨电化学方法的发展及应用, 加深了人们对金属表面和金属-溶液界面电化学不均一性, 特别是金属局部腐蚀发生、发展及过程机理的认识。

关键词: 扫描微电极技术; 扫描隧道显微镜; 扫描电化学显微镜; 扫描 Kelvin 探针; 腐蚀

中图分类号: TG171

文献标识码: A

金属材料在环境作用下腐蚀破坏不仅造成巨大的经济损失, 还涉及环境污染、资源浪费及重大的安全事故等国计民生重大问题, 因此有关金属腐蚀的研究和控制一直备受世界各国的广泛关注^[1-2]。金属表面、金属-溶液界面及金属基复合材料界面的电化学不均一性对金属腐蚀行为的影响至关重要, 有时甚至能起决定性的作用。例如对各种不同形式的局部腐蚀, 其不同部位的敏感效应就直接与金属表面或金属-溶液界面的电化学不均一性密切相关。传统电化学方法, 包括稳态法、暂态法及交流阻抗技术等均是以电极-溶液为体系, 以电信号 (电位、电流或电荷) 为激励和检测手段而获得有关电极过程间接、统计的实验信息。这显然难以深入研究许多复杂的局部电化学腐蚀体系。发展具有空间分辨度的原位电化学新技术, 研究金属表面或金属-溶液界面的电化学不均一性, 探明材料表面腐蚀电化学过程的定域效应及动力学规律, 有利于深入揭示金属腐蚀与防护的本质和机制, 进一

步推进腐蚀科学进入空间分辨和分子水平的研究^[3-5]。

1 若干电化学扫描微探针技术

近年来, 发展具有空间分辨和分子水平的原位电化学技术已成为国际间一个重要的研究热点, 空间分辨显微技术一般可分为非原位 (*ex situ*) 和原位 (*in situ*) 两大类。非原位显微通常要求样品必须在高真空条件下测试, 难以研究局部腐蚀的动态过程。原位空间分辨的电化学技术, 如扫描探针显微镜、扫描微电极、扫描电化学显微镜、局部交流阻抗等, 可在原位测定腐蚀电极表面空间形貌、化学物种和形态及其电化学活性分布等, 可从原子或分子水平研究局部腐蚀的动态过程^[6-7]。

扫描微电极技术 (SMET) 已发展多年, 并已有商品化仪器面世。它可原位检测金属-溶液界面电场分布, 指示金属表面二维方向微区电化学活性点位置和活性的程度, 跟踪活性点变化及影响因素。

扫描微电极技术已成功地用于研究多种形式的局部腐蚀,如点腐蚀发生、发展过程和机理,缝隙腐蚀的消长,应力腐蚀开裂的前驱电位效应,焊缝腐蚀行为,缓蚀机理及材料耐局部腐蚀的评测等,获得诸多用一般的电化学方法及其它技术难以得到的重要信息.而复合型扫描微电极探针,譬如复合型扫描微参比电极、复合型扫描微 Cl^- 电极、复合型扫描微 pH 电极等,则可原位测量金属/溶液界面某些有关局部腐蚀过程的重要化学物种的二维分布,进而扩展研究体系,提高测量分辨率,有利于直接跟踪金属/溶液界面微化学环境的不均一性及其与材料表面局部腐蚀破坏过程的内在关系,综合研究金属局部腐蚀破坏过程机理^[8-9].

基于电化学原理和扫描隧道显微镜技术而创建扫描电化学显微技术 (SECM) 是一种具有高空间分辨率新的电化学方法.当微探针在非常靠近基底电极表面扫描,产生的氧化还原电流具有正反馈的特性,并直接与溶液组分、微探针与基底表面的距离、以及基底电极的表面特性等密切相关.据此,在基底电极表面不同位置上由扫描微探针测量的法拉第电流分布变化,即可直接表征基底电极表面形貌和电化学活性分布^[10]. SECM 主要用于研究单一电化学过程的机理、界面复相传荷过程、表面吸脱附及扩散过程、电极过程的随后化学反应等. SECM 的法拉第电流反馈特性还可用于电极表面的电化学微加工和电化学微修饰等特殊领域.近年来, SECM 已开始用于研究金属表面钝性及局部腐蚀的早期过程,并与光电流谱等联用研究钝化膜的局部破坏等^[11-12].

在潮湿条件下金属腐蚀电位主要决定于其表面功函. Strathmann 首先将研究表面功函的 Kelvin 探针用于测量薄液层下金属腐蚀电位,实现了不用传统参比电极、不接触研究体系即可测量腐蚀电位的一大突破,特别适用于大气腐蚀的研究.由于 Kelvin 探针很容易进一步发展成为在表面二维方向扫描的技术,从而可获得具有空间分辨率的金属腐蚀电位分布状态.应用扫描 Kelvin 探针技术可研究大气腐蚀机理,电极表面 LB 膜单分子层的缺陷分布、稳定性及有机涂覆层下腐蚀破坏的规律性等^[13-14].

扫描探针显微技术 (SPM) 主要包括扫描隧道显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM), 其原理完全基于量子力学的隧道效应,通过测量表面隧道

电流分布,可在真空、空气和溶液等多种环境条件下,表征电极表面实空间原子级结构形貌. SPM 已广泛应用于研究表面和界面过程,涉及到表面物理化学、材料科学及生命科学等领域^[15-17]. 电化学扫描隧道显微镜 (ECSPM) 实际上是在控制电化学条件下测量电极表面在电解质溶液中的表面原子级或纳米级的结构形貌. ECSPM 已应用于研究电极界面结构动态行为,表面吸、脱附过程、表面相变及重构、表面电沉积、表面钝性、局部腐蚀等电化学基础和实际问题^[18-20]. ECSPM 用于电化学体系的研究必须克服两大难题: 1) 法拉第电流对隧道电流信号的严重干扰; 2) 必须能够独立控制样品与参考电极的电位和试样与微探针间的隧道偏压.

随着研究的深入和科技的发展,单一的扫描微探针技术已难以满足复杂的综合研究,如 SPM 只适合对表面高取向结构的观测,但要解释大多数多晶或非晶材料的 SPM 图像难度大,且难以与表面微区的化学组分及微区物理化学特性相互关联. 鉴此,发展复合型的扫描微探针技术成为当今竞相研究的国际难题. 国际上已开始探索研制 STM/NSOM 联用技术^[21-23], 用于同时测量微区形貌结构和化学组分,发展 STM/SECM 联用,同时测量微区形貌结构和化学活性^[24-26], 发展扫描光电流谱/SECM 联用,同时测量微区钝化膜电性质和电化学活性等^[27-28]. 这些极具创新性的复合型扫描微探针联用技术的研究在国际上虽刚起步,已引起极大的兴趣和重视,并成为一个重要的研究热点和发展趋势.

2 实验方法及应用

早在上世纪 80 年代,厦门大学在田昭武院士领导下率先于国内开展了扫描微电极技术 (SMET) 研究^[8-9], 研制了一系列扫描微电极测量的仪器系统,对我国开展微区电化学研究起到重要的促进作用. 此后,作者进一步发展和应用 SMET 技术研究多种形式的局部腐蚀,如点腐蚀的发生、发展及其相关机理、缝隙腐蚀的消长、应力腐蚀开裂的前驱电位效应、焊缝腐蚀行为、缓蚀机理及材料耐局部腐蚀的评测等,加深了对局部腐蚀发生发展复杂过程的认识.

不同的电化学微探针可获得不同的空间分辨电化学信息,扫描微探针是原位测量金属表面或金属/溶液界面电化学不均一性的一个关键. 为此作

者先后研制了多种电化学扫描微探针,包括:1)单微参考电极用于测量腐蚀电极表面电位分布;2)双微参考电极用于测量腐蚀电极表面电流密度分布;3)复合型扫描微对电极用于测量局部电化学阻抗;4)复合型扫描微 Cl^- 敏感探针用于测量表面 Cl^- 浓度分布;5)复合型扫描微 pH 敏感探针用于测量表面 pH 分布等.利用这些新的微探针技术原位测量金属/溶液界面电流密度分布及有关局部腐蚀过程重要化学物种的二维分布,可获得更多研究信息,扩展研究体系,提高测量分辨率,有利于直接跟踪金属/溶液界面微化学环境的不均一性及其与材料表面局部腐蚀破坏过程的内在关系,综合研究金属局部腐蚀破坏过程和机理^[29-32].此外,针对扫描微探针难以探测金属/聚合物或金属/无机物等金属基复合材料界面的不均一性及界面的腐蚀电化学行为,还发展了一种阵列电极技术及微机控制测量系统,从而可直接测量金属基复合材料界面腐蚀电位的二维分布,有利于深入研究相关腐蚀物种在复合相内传输过程,金属表面复合相本身的不均一性及缺陷分布,以及金属基复合材料界面腐蚀破坏发生、发展过程机理.

近年来,针对 SPM 技术缺乏表面微区的电化学敏感性和一般扫描电化学微探针不能测量表面形貌结构的问题,作者又发展了一种 SMET 与 STM

联用测量系统,同时测量具有纳米分辨的结构形貌图像和微米空间分辨的电化学信息,在国际上首先实现了表面微区结构形貌/电化学反应活性的相互关联研究.以下研究除使用上述各种自制扫描微电极探针外,实验配套仪器主要有:Model 370 扫描电化学工作站(Princeton公司)和 Ultra Objective Nanostation III 型号的光学一体化原子力显微镜(德国 SIS公司).

3 结果与讨论

3.1 原位原子力显微镜研究不锈钢腐蚀早期过程

图 1 为应用原位 AFM 技术研究 18-8 不锈钢在 0.5 mol/L HCl 溶液中浸泡不同时间表面形貌变化的测试结果.如图可见,样品一经浸入 HCl 溶液,其表面氧化膜层在腐蚀介质 HCl 作用下迅速溶解,从而导致金属基底及其表面暴露出夹杂颗粒和缺陷位,继而使金属表面发生局部腐蚀溶解.之后,金属表面又快速诱生一些局部腐蚀点,如图中(c)箭头所示.但随浸泡时间的延长,腐蚀点的几何尺寸不再继续变化(d),证明了这样的腐蚀点系在短时间内快速生成,并立即发生钝化而失去腐蚀活性,表现出亚稳态腐蚀点的典型特征.

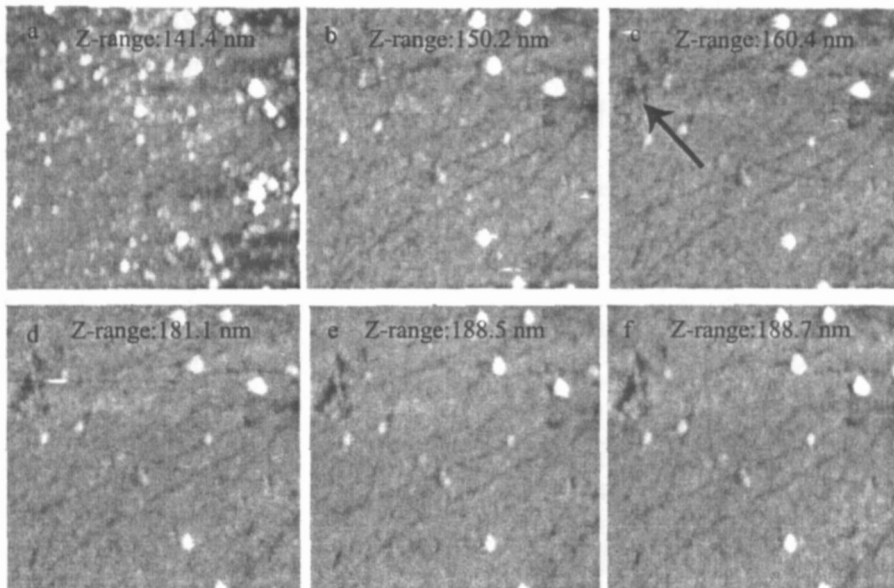


图 1 18-8 不锈钢在 0.5 mol/L HCl 溶液中不同浸泡时间下原位 AFM 形貌图

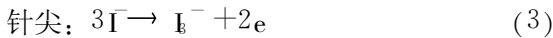
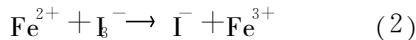
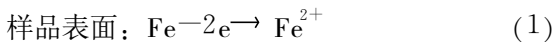
Fig. 1 Topography of 18-8 stainless steel in 0.5 mol/L HCl over different immersion time by in situ AFM

a 0 min b 15 min c 20 min d 25 min e 1 h f 2 h

AFM技术的最大优点是对测试样品要求不高,而形貌显示精密度高,并且能在溶液相中进行扫描测试,已被广泛应用于腐蚀领域的研究.特别是能够成功地检测腐蚀早期过程亚稳态点蚀之成核阶段.原位 AFM技术的局限性是实验过程扫描头必须浸入溶液,为避免扫描头发生腐蚀破损,难以在腐蚀介质中进行长时间的原位反复扫描,这正是今后有待改进的关键所在.

3.2 扫描电化学显微镜研究碳钢表面缺陷

图 2和图 3为含有表面缺陷位点的 R235碳钢电极在 0.1 mol/L NaCl溶液中于不同浸泡时间内的 SECM 图像.以 KI作为氧化还原中介体,应用样品产生 针尖收集 (SG-TC)模式进行扫描分析,该模式主要控制针尖在特定电位下检测样品表面腐蚀过程产生的电化物种,对图 2、图 3主要反应为:



扫描过程中,当针尖位于腐蚀活性区域时,由于样品与针尖表面 Redox电化学反应的相互促进,发生正反馈而促使检测电流迅速增加,而针尖处于惰性区域时,针尖表面电化学反应物种迅速耗尽,表面电化学反应受扩散控制,产生负反馈作用导致检测电流迅速衰减.从图 2、3的中心区域即可看出,在表面缺陷位点处出现明显的正反馈现象,并且电流值随时间增加而显著增大,这说明在腐蚀介质作用下, R235电极的腐蚀活性主要集中于缺陷位点区域.

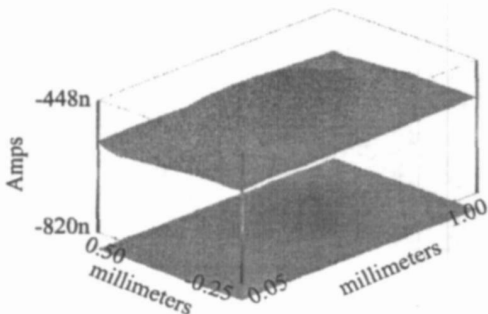


图 2 R235电极在 0.1 mol/L NaCl + 20 mmol/L KI 溶液中浸泡 2h后 SECM 图

Fig 2 SECM image of R235 reinforced steel in 0.1 mol/L NaCl + 20 mmol/L KI solutions after immersing for 2 h

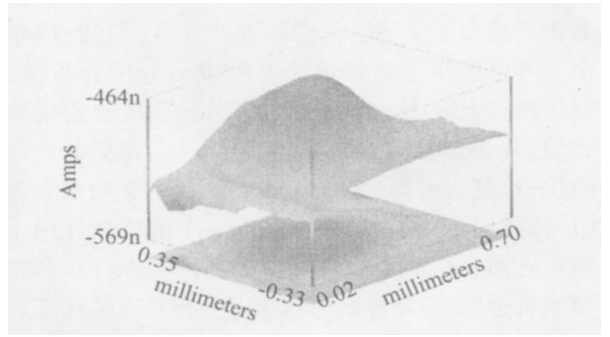


图 3 R235电极在 0.1 mol/L NaCl + 20 mmol/L KI 溶液中浸泡 42h后 SECM 图

Fig 3 SECM image of R235 reinforced steel in 0.1 mol/L NaCl + 20 mmol/L KI solutions after immersing for 42 h

借助上述产生 收集模式,即可实现由界面反应产生的不同物种的原位检测,进一步深化对腐蚀机理的研究.

3.3 扫描 Kelvin探针显微术研究金属焊缝点腐蚀

电子材料中铜和锡的焊接是普遍的,当铜和锡耦接一起并处于环境介质中即可能形成电偶腐蚀.图 4为铜 锡焊接电极在 1.0 mol/L NaCl溶液中浸泡不同时间两电极间伏打电位差 $\Delta\psi(E_{corr} = \Delta\psi + C)$ 的变化.从图可见,电极浸泡前,铜和焊锡远离焊缝的部分,其电位差约 1 V.而接近焊缝的部分,电位有所降低.随着浸泡时间的延长,焊缝区的电位开始升高.浸泡至 3 h时,焊缝区明显出现电位峰,说明点蚀已经在焊缝区域发生.浸泡至 4 h时,肉眼即可在焊缝处观察到微小的点蚀坑.浸泡达到 6 h后,该电位峰更加明显,并可清楚看到点蚀点位于焊缝处.

一般认为,在 NaCl溶液中金属点蚀的发生主要经过以下步骤: Cl^- 在金属表面缺陷处优先吸附,积累;在 Cl^- 的作用下,钝化膜薄弱的地方被溶解破坏,使金属基体暴露在介质中;暴露的基体发生微点腐蚀.对于铜和焊锡,虽然样品经过抛光,但其表面难免仍存在缺陷,因而一旦焊接金属(如铜 焊锡电极)浸泡入 NaCl溶液中时,必将在表面缺陷处发生点蚀.根据纯铜和焊锡电极的电位测试,焊锡电极和纯铜电极的腐蚀电位存在较大的电位差;而由扫描 Kelvin探针测得的电位分布同时表明,该电极铜和焊锡之间的电位差亦较大.所以倘使这两种金属互相接触时,在一定的腐蚀介质

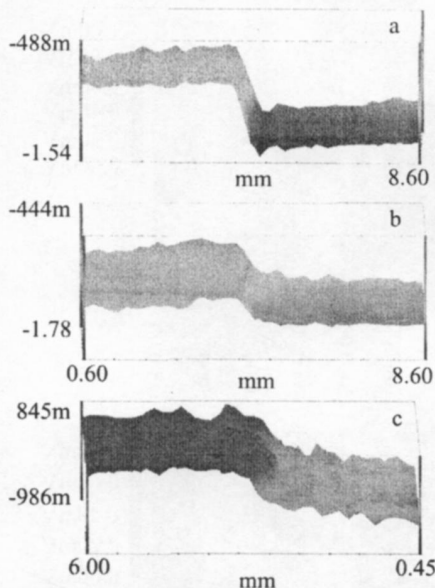


图 4 铜/锡焊接电极在 1.0 mol/L NaCl 溶液中浸泡不同时间的两电极间伏打电位差 $\Delta\psi$ ($E_{\text{corr}} = \Delta\psi + C$) 的变化

a 浸泡前; b 浸泡 3 h; c 浸泡 6 h

Fig 4 Volta potential maps on a weld joint of copper/tin electrode in 1.0 mol/L NaCl over different immersion times

a before immersing b after 3 h c after 6 h

中,会发生电偶腐蚀.焊锡电极电位较纯铜负,成为阳极,铜电极电位较正则成为阴极.所以,铜/焊锡电极在 1.0 mol/L NaCl 溶液中,点蚀首先在焊锡表面的缺陷处发生.由于焊接时,焊缝处的表面状态与本体不同,所以点蚀起始于靠近焊缝表面有缺陷的地方,并向焊缝处扩展,最终沿着焊缝发展.由于目前所用的 Kelvin 探针只能适合于在大气环境中试验,并且针尖的直径较大,测量的分辨率和灵敏度也不尽人意,期待今后继续优化.

3.4 扫描微电极/扫描隧道显微镜技术联用测试系统

在扫描微电极研究基础上,结合扫描隧道显微镜技术,进一步发展了二者之联用测量系统. STM 技术对于介质中的金属具有纳米尺度的空间形貌分辨能力,并且能够进行原位测量.扫描微电极可现场迅速检测金属在介质中表面各部位的电化活性差异和相关活性物种的产生.它们的结合,可同时测量金属表面形貌结构及其腐蚀电化活性,达到取长补短之目的,为腐蚀电化研究提供了一种新的有力工具.

该联用系统首先在 STM 模式下利用隧道电流进行探针逼近,再控制探针离开样品表面约 100~

500 nm 距离,以避免样品表面结构对金属/溶液界面电位分布的影响,然后控制探针在预设的扫描范围内进行微区电位分布测量,进而根据实验所得的电位分布图恰当选择指定的区域或位点并借助扫描平台精确定位,接着在溶液中作 STM 逼近和原位扫描.联用系统的这一功能,不仅显著提高了测量的空间分辨率,而且还可对金属腐蚀过程的表面电位分布与形貌变化进行关联研究,充分揭示形貌变化与电位分布的内在联系,有助于加深人们对腐蚀机理的深入认识.

图 5 为使用上述微电极/STM 联用系统测定 R235 碳钢在 pH 为 10.0,氯离子浓度为 0.01 mol/L 的饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 模拟液中不同浸泡时间的表面微区电位分布.如图可见,对低 pH 值溶液、在氯离子的协调作用下,碳钢表面维持钝态的化学环境被破坏,表面迅速出现大量点蚀成核,电位分布出现明显的电位峰 (a).随着浸泡时间的延长,腐蚀进一步发展.但与此同时,大量腐蚀活性点相互融合,而且由于腐蚀产物的积累,导致部分腐蚀点消失,另一部分腐蚀点发展成为腐蚀坑 (b, c).只有少数腐蚀点持续维持较高的腐蚀活性 (显示明显的电位峰) 并继续发展 (d).经 1 h 的浸泡后继续观察发现,该样品腐蚀点进一步减少,并逐步由最初的点蚀成核发展为坑腐蚀.

图 6 示出使用 SMET/STM 联用技术测定 18-8 不锈钢在 10% FeCl_3 溶液的腐蚀过程.实验方法是:1)先以微探针测量不锈钢表面的微区电位分布 (a),图中出现两个明显的电位峰,表明在不锈钢表面发生了典型的点蚀过程,并且存在两个高活性的腐蚀点.2)选定图 6a 所示黑框区域为扫描区间,切换 STM 扫描模式测定该微区的表面形貌 (b),从图中可看出,在腐蚀活性点处不锈钢表面发生溶解,并形成局部腐蚀孔洞,同时还有部分腐蚀产物堆积在蚀点附近.由此推断,腐蚀发生初期由于金属表面存在局部腐蚀活性点,导致腐蚀电化反应优先发生,并进一步发展成为腐蚀小孔,而局部腐蚀过程之腐蚀产物的堆积,又很可能形成“闭塞”的化学环境,从而进一步促进点蚀向纵深发展.以上证明,利用 STM 与扫描微电极联用测量系统可同时检测金属/溶液界面同一微区位置的电位分布信息和局部形貌信息,为金属/溶液界面研究提供了又一个新的有力工具.

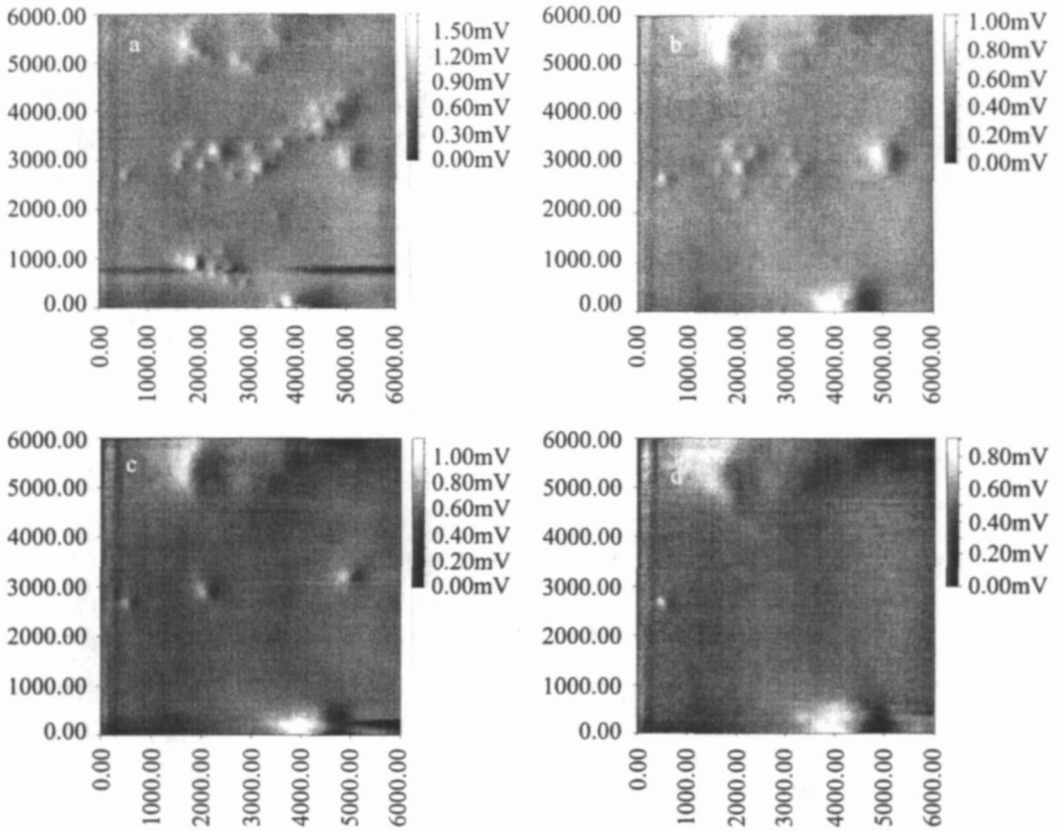


图5 R235 碳钢在 pH = 10.0, 氯离子浓度为 0.01 mol/L 的 Ca(OH)₂ 溶液中原位电位分布图

a. 0 min; b. 15 min; c. 30 min; d. 1 h

Fig. 5 Potential maps of R235 reinforced steel in Ca(OH)₂ solution with 0.01 mol/L Cl⁻ and pH = 10.0 over different immersion times

a. 0 min, b. 15 min, c. 30 min, d. 1 h

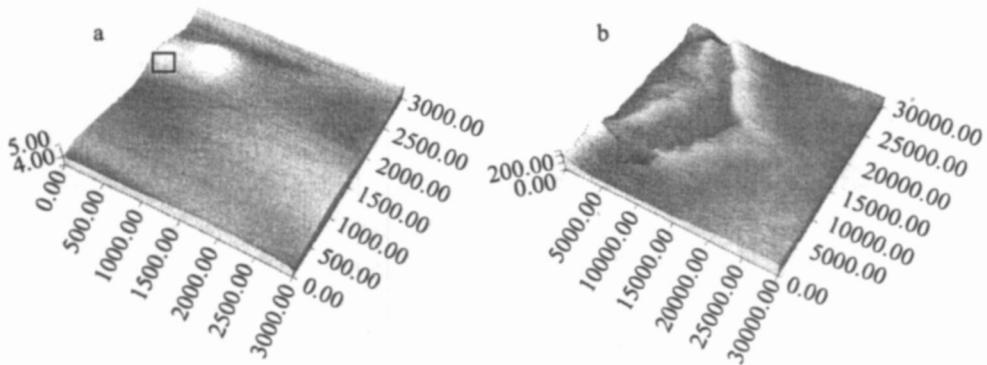


图6 18-8 不锈钢于 10% FeCl₃ 溶液中表面腐蚀电位分布 (a) 及对应腐蚀活性点位置的 STM 形貌图 (b)

Fig. 6 Potential maps (a) of 18-8 stainless steel in 10% FeCl₃ and topography (b) at the correlative site

4 结束语

随着各种扫描探针技术的发展,出现了一系列研究金属材料腐蚀过程的新技术,这些基于不同原理发展起来的新技术各有优缺点,它们相互补充,

使得人们有可能更加全面地从不同的空间分辨率和不同的信息深入开展金属局部腐蚀过程和机理的研究.

参考文献 (References):

- [1] Cao Chunan Principles of electrochemistry of corrosion [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [2] Zhang Hongbao, Cong Wenbo The electrochemical corrosion and protection of metal[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [3] Tian Zhaowu The research method in electrochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1984.
- [4] Lin Changjian, Tian Zhaowu Development of experimental method in electrochemistry [M]. Xiamen: Xiamen University Press, 1989, 254.
- [5] Lsaacs H S, Vyad B Scanning reference electrode techniques in localized corrosion [M] // in Eds F Mansfield F, Bertocci U. *Electrochemical Corrosion Testing*, ATSM STP 727, 1981.
- [6] Lin Changjian (林昌健), Zhuo Xiangdong (卓向东), Tian Zhaowu (田昭武), et al Study of localized corrosion of metals by using the electrochemical techniques with spatial resolution [J]. *Electrochemistry (in Chinese)*, 1999, 5(1): 25.
- [7] Lin Changjian (林昌健), Zhuo Xiangdong (卓向东), Tian Zhaowu (田昭武), et al Novel electrochemical techniques with spatial resolution and its applications in the investigation of localized corrosion [J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science) (in Chinese)*, 2001, 40(2): 943.
- [8] Lin Changjian (林昌健), Tian Zhaowu (田昭武). Investigation of the pitting corrosion of 18-8 stainless steel in early stage [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (in Chinese)*, 1987, 3(5): 479-484.
- [9] Lin Changjian (林昌健). In situ measurement of the Cl^- concentration distribution of metal surface [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 1992, 4(1): 35-41.
- [10] Martin A Edwards, Sophie Martin, Anna L Whitworth, et al Scanning electrochemical microscopy: principles and applications to biophysical systems [J]. *Physiological Measurement*, 2006, 27: R63-R108.
- [11] Kathrin Eckhardt, Mathieu Etienne, Albert Schulte, et al Constant distance mode AC-SECM for the visualisation of corrosion pits [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(7): 1793-1797.
- [12] Gabrielli C, Ostemann E, Perrot H, et al Concentration mapping around copper microelectrodes studied by scanning electrochemical microscopy [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 7: 962-968.
- [13] Geraint Williams, Neil Mc Murray Latent fingerprint visualisation using a scanning Kelvin probe [J]. *Forensic Science International*, 2007, 167: 102-109.
- [14] Castaldini A, Cavalcoli D, Cavallini A. Scanning Kelvin probe and surface photovoltage analysis of multicrystalline silicon [J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, B91-92: 234-238.
- [15] Binnig G, Rohrer H, Gerber Ch, et al Tunneling through a controllable vacuum gap [J]. *Appl Phys Lett*, 1982, 40: 178-180.
- [16] Binnig G, Rohrer H, Gerber Ch, et al Surface studies by scanning tunneling microscopy [J]. *Phys Rev Lett*, 1982, 49: 57-61.
- [17] Eigler D M, Schweizer E K. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope [J]. *Nature*, 1990, 344: 524-526.
- [18] Gimzewski J K, Stolla E, Schlittler R R. Scanning tunneling microscopy of individual molecules of copper phthalocyanine adsorbed on polycrystalline silver surfaces [J]. *Surface Science*, 1987, 181: 267.
- [19] Cuberes M T, Schlittler R R, Gimzewski J K. Room temperature supramolecular repositioning at molecular interfaces using a scanning tunneling microscope [J]. *Surface Science*, 1997, 371: L231.
- [20] Gimzewski J K, Jung T A, Cuberes M T, et al Scanning tunneling microscopy of individual molecules beyond imaging [J]. *Surface Science*, 1997, 386(1/3): 101-114.
- [21] Mitsuoka Y, Nakajima K, Homma K, et al Polarization properties of light emitted by a bent optical fiber probe and polarization contrast in scanning near-field optical microscopy [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(8): 3998-4003.
- [22] Nakajima K, Micheletto R, Mitsu K, et al Hybridization of scanning near-field optical microscope with scanning tunneling microscope [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1999, 327: 241-244.
- [23] Heibel J, Fischer U C, Fuchs H. SNOM/STM using a tetrahedral tip and a sensitive current-to-voltage converter [J]. *Journal of Microscopy-Oxford*, 2001, 202: 53-59.
- [24] Gullo M R, Frederix Plm, Akiyama T, et al Characterization of microfabricated probes for combined atomic force and high-resolution scanning electrochemical microscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(15): 5436-5442.
- [25] Wiedemair J, Balu B, Moon J S, et al Plasma-deposited fluorocarbon films: Insulation material for mi-

microelectrodes and combined atomic force microscopy-scanning electrochemical microscopy probes[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80 (13): 5260-5265.

[26] Davoodi A, Pan J, Leygraf C, et al. Integrated AFM and SECM for in situ studies of localized corrosion of Al alloys[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52 (27): 7697-7705.

[27] Davoodi A, Pan J, Leygraf C, et al. The role of intermetallic particles in localized corrosion of an aluminum alloy studied by SKPFM and integrated AFM/SECM [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2008, 155 (5): C211-C218.

[28] Femenia M, Canalias C, Pan J, et al. Scanning Kelvin probe force microscopy and magnetic force microscopy for characterization of duplex stainless steels[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2003, 150 (6): B274-B281.

[29] Lin Changjian (林昌健), Wei Baoming (魏宝明), Wang Ying (汪鹰), et al. Pitting corrosion and its inhibition of rebar in alkaline solution containing chloride ions studied by reference electrode technique[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 1998, 10 (3): 135-139.

[30] Lin Changjian (林昌健), Luo Jingli (骆静利), Du Ronggui (杜荣归), et al. Scanning combination of pH electrode for in-situ pH imaging in the localized corrosion [J]. *Electrochemistry (in Chinese)*, 1996, 2 (4): 372-377.

[31] Du Ronggui (杜荣归), Li Yan (李彦), Lin Changjian (林昌健), et al. Study on localized corrosion behavior of reinforcing steel by scanning microelectrode technique [J]. *Journal of Building Materials*, 2008, 11 (1): 33-37.

[32] Lin Yuhua (林玉华), Shao Minhua (邵敏华), Du Ronggui (杜荣归), et al. Fabrication of scanning micro Cl⁻ probe and in-situ imaging of Cl⁻ at the interface of 2024 Al alloy/solution [J]. *Electrochemistry (in Chinese)*, 2003, 9 (3): 280-286.

Developments of Scanning Electrochemical Probes and Their Applications in Studying of Localized Corrosions

LIN Chang-jian^{*}, LI Yan, LIN Bin, HU Rong-gang
ZHANG Min, ZHUO Xiang-dong, DU Rong-gui

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract The electrochemical inhomogeneities always exist at the interface of metal/solution and play an important and often controlling role in localized corrosion of metals in a given environment. It is necessary to develop in situ imaging techniques for further studying the electrochemical and environmental inhomogeneities at the interface of metal/solution for the localized corrosion system. In this paper, various techniques with spatial resolution, such as scanning micro reference electrode (SMET), scanning electrochemical microscope (SECM), atomic force microscope (AFM), and scanning Kelvin probe (SKP), and their applications in corrosion studies were briefly reviewed. The chemical probes and array electrode have been developed. It was concentrated to describe our newly developed techniques of the scanning electrochemical probes, including SMET with highly spatial resolution combined system of SMET/STM. The development and application of the various scanning electrochemical probes are definitely helpful for imaging electrochemical inhomogeneities on electrode surface and further understanding the mechanism for the localized corrosion of metals.

Key words scanning micro reference electrode; scanning tunneling microscope; scanning electrochemical microscope; scanning Kelvin probe; corrosion