

# MWCNTs 催化 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 阴极电致化学发光

Cathodic Electrogenenerated Chemiluminescence of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  Catalyzed by MWCNTs

郭伟玲, 李恩重, 王海斗, 杨大祥

(装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

GUO Wei-ling, LI En-zhong, WANG Hai-dou, YANG Da-xiang

(National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

**摘要:** 采用多壁碳纳米管(MWCNTs)修饰的玻碳(GC)电极作为工作电极(MWCNTs/GC), 检测  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  水溶液的电致化学发光(ECL)现象。研究发现: 当循环伏安(CVs)曲线扫描还原至 +0.3V 时, 可观察到  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的阴极 ECL。利用 MWCNTs/GC 的催化性质可以检测溶液中多巴胺(DA)的含量, 其检测限可达  $1.2 \times 10^{-11}$  M。提出 MWCNTs 在电化学还原过程中产生的中间体可以引发  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的阴极 ECL 强度。

**关键词:** 纳米材料; 多壁碳纳米管; 电致化学发光; 三联吡啶钌; 多巴胺

**doi:** 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.12.012

**中图分类号:** TQ342 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)12-0063-05

**Abstract:** The modified glassy carbon(GC)electrode with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs/GC) was used to detect electrogenerated chemiluminescence (ECL) of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  aqueous solution. The results show that, when the applying potential on the MWCNTs/GC electrode is at positive potential of +0.3V (*vs* Ag/AgCl), a strong cathodic ECL of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  is observed. Limit of detection of dopamine (DA) in solution tested by means of this catalytic property of MWCNTs/GC is  $1.2 \times 10^{-11}$  M. The intermediate generated from electrochemical reduction of MWCNTs could increase the cathodic ECL of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

**Key words:** nano-material; MWCNTs; electrogenerated chemiluminescence(ECL);  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ; DA

碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)是最常用的电极材料之一, 因为 CNTs 是碳类材料中最新颖且最有意义的成员之一, 具有独特的力学性质、电学性质和化学稳定性。自 1991 年 S. Iijima<sup>[1]</sup> 发现 CNTs 以来, 大量研究者对 CNTs 的制备、纯化、力学和电学性质以及电导率进行了广泛的实验和理论研究。目前关于 CNTs 的研究多集中在利用 CNTs 优良力学性能, 将其作为增强体来大幅度提高材料的强度或韧性等; 或利用其良好的电学性能和磁性能, 将其作为改性体来提高材料的导电性、电磁屏蔽性能和光电子发射性能等。CNTs 具有良好的导电性, 可以加速目标分子电子传递反应, 在各种电化学反应中常常被用作电极材料<sup>[2-4]</sup>。MWCNTs 最早被用于修饰电极<sup>[5]</sup>。因此, CNTs 在环境科学、能源技术、生物分子的电化学分析及电致化学发光(Electrogenenerated Chemiluminescence, ECL)等方面有着广泛的应用空间。以 CNTs

作为元件制成的传感器具有尺寸小、反应快、灵敏度高、表面积大, 能在室温和更高温度下操作等优点, 并可反复使用。

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的水溶性好, 化学、电化学和光化学性能稳定, 且能在水溶液中进行 ECL 检测, 所以成为 ECL 基础和应用研究中使用最广泛的体系之一<sup>[6-8]</sup>。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  能在 ECL 反应中循环再生, 如将  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  固定到电极表面, 就能制成所谓的“无试剂”电致化学发光传感器(ECL Sensor), 可以节省这种昂贵发光试剂的使用量。Chen 研究组<sup>[9]</sup> 用 CNTs-二氧化硅复合膜修饰的电极检测  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的阳极 ECL 现象; Dong 研究组<sup>[10]</sup> 用 CNTs-Nafion 复合膜修饰的 GC 电极明显增强了  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的阳极 ECL; Zheng 研究组<sup>[11]</sup> 用 MWCNTs 修饰石墨电极的 ECL 现象检测  $\text{S}^{2-}$ 。Dong 研究组<sup>[12]</sup> 以 GC 电极为工作电极检测  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  水溶液的 ECL, 在 -0.4V 产

生阴极 ECL, 强度约为 2000, 并提出该阴极 ECL 是由溶液中的溶解氧在 GC 电极上还原生成的活性氧分子引发的。本工作通过 MWCNTs 修饰 GC 电极, 以提高  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  水溶液的阴极 ECL 强度, 并利用 MWCNTs/GC 的这一性质检测溶液中 DA 的含量。

## 1 实验

### 1.1 电极制备

电化学反应采用三电极体系, 其中 GC 或 MWCNTs/GC 电极作为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂(Pt)丝为辅助电极。

测试前, 将 GC 电极用细砂纸和金刚砂打磨, 然后在甲苯中超声 30min, 在高纯氮气中吹干备用。MWCNTs 使用前先在浓  $\text{HNO}_3$  中高温回流 12h。将 1mg 处理过的 MWCNTs 与 10mL 甲苯混合超声 30min, 使之形成 0.1mg/mL 悬浊液。取 20 $\mu\text{L}$  悬浊液直接滴在 GC 电极上, 室温下干燥, 制得 MWCNTs/GC 电极。

### 1.2 ECL 检测

在三电极体系下检测 ECL, 所用设备的示意图如图 1 所示。本体系中的三电极与电化学反应中的一致。实验参数: 电解液为空气饱和的含有 0.3M  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  和 1.5M 草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )以及 pH=7.0 的磷酸缓冲溶液(Phosphate Buffer, PBS, 0.1M); 工作电势为 -0.3~+0.4V; 光电倍增管 PMT(Photo-Multiplier Tube)设置为 500V; 扫描速率 0.1V/s。实验过程中以  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  为发光剂,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  为共反应剂, 通过改变  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的浓度以控制其发光强度。为了便于观察在没有共反应剂时 PMT 均为 800V, 有共反应剂时 PMT 均为 500V。

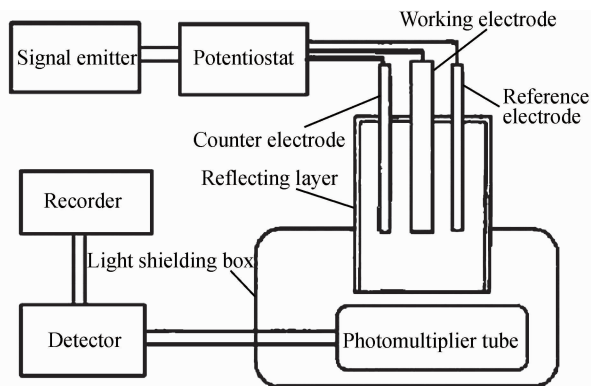


图 1 ECL 检测设备示意图

Fig. 1 The sketch map of ECL equipment

## 2 结果与讨论

### 2.1 MWCNTs 的 TEM 表征

MWCNTs 的 TEM 图像如图 2 所示。可以看出, 几乎 95% 以上都是 MWCNTs, 已经经过纯化处理, 纯度很高, 基本上没有催化剂残留, 而且分散性和均一性都很好, 外直径均为 20nm 左右。

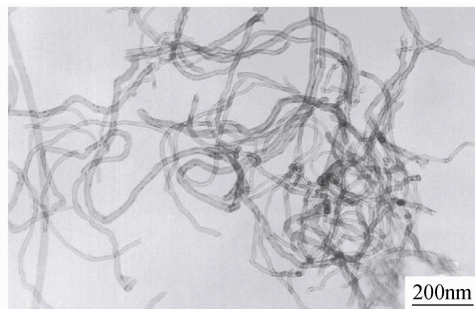


图 2 MWCNTs 的 TEM 图像

Fig. 2 TEM image of MWCNTs

### 2.2 MWCNTs 催化 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL

以 MWCNTs/GC 电极为工作电极, 在 -0.3~+0.4V 电势范围内, 检测  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  水溶液的 ECL, 如图 3 所示。从图 3(a) 中可以清楚看到, 在 -0.05V 和 +0.2V 处有一对还原氧化峰。当 CVs 曲线的还原电位扫描至 +0.3V 时, 在 ECL-电势图(图 3(b)) 中相应的电位下产生阴极 ECL, 发光强度约为 9000。与 Dong 研究组<sup>[12]</sup>报道的 GC 电极上的  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  阴极 ECL 相比, 发光电位明显发生正移(正移了约 0.7V), 发光强度也明显增强, 值得注意的是, PMT 的值与发光强度成正比, 图 3 所施加的 PMT 为 500V, 但是发光强度依然是其 4 倍, 充分说明当所用 PMT 一样时, 图 3(b) 的 ECL 发光强度会更强。

通过一系列控制实验, 推测出 MWCNTs 在 +0.3V 可能会还原生成中间体, 该中间体可以引发  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的阴极 ECL, 而此中间体可能是 MWCNTs 表面上的羧基( $-\text{COOH}$ )还原形成的自由基, 即  $-\dot{\text{C}}(\text{OH})_2$ 。

采用电化学方法对 MWCNTs 进行活化: 使用三电极体系, 其中以 MWCNTs/GC 为工作电极, 在 0.5M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液中, 控制扫速为 50mV/s, 扫描电势范围为 +1.8~-0.4V, 反复扫描 5, 10, 20min, 使 MWCNTs 两端和管壁缺陷位置生成各种含氧官能团, 如羧基( $-\text{COOH}$ )、羟基( $-\text{OH}$ )、羰基( $\text{C}=\text{O}$ )等。以未活化和活化不同时间的 MWCNTs/GC 电极为工

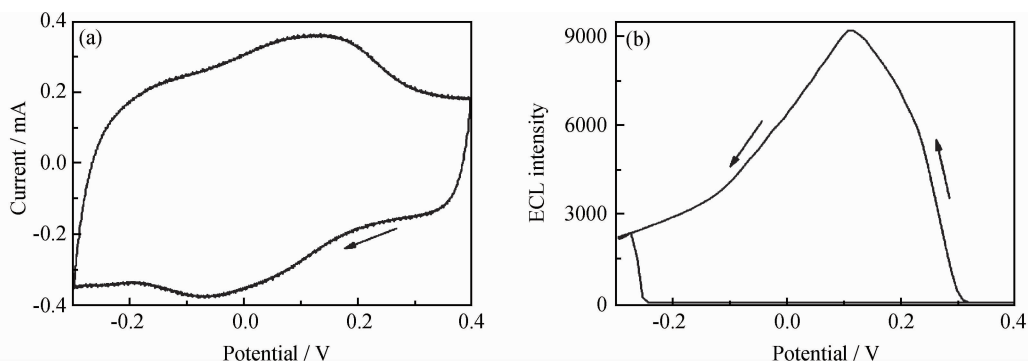


图3 以 MWCNTs/GC 电极为工作电极测得的 CVs 图(a)和 ECL-电势图(b)

Fig. 3 CVs(a) and corresponding ECL intensity(b) of 0.3mM  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  at MWCNTs/GC electrode

作电极,检测  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的 ECL,结果如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,活化过的 MWCNTs 的 CVs 曲线与未活化的相比,其氧化还原峰的峰电流增大,且随着活化时间的增加而不断增强,最终可以达到稳定。

从图 4(b)相应的 ECL-电势图中,可以观察到 ECL 的强度也随着 MWCNTs 活化时间的增加而不断增强。此实验证明了 CVs 图中的氧化还原峰及  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的阴极 ECL 都可能由 MWCNTs 表面上的羧基

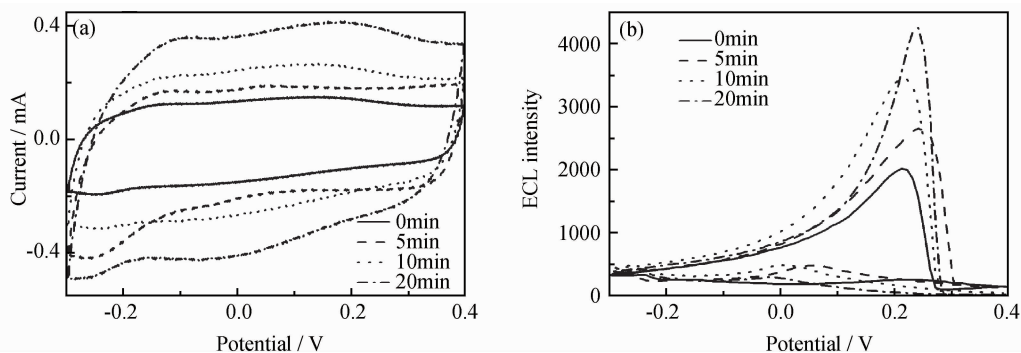


图4 用不同 MWCNTs 修饰的 GC 电极检测溶液的 CVs 图(a)和 ECL-电势图(b)

Fig. 4 CVs(a) and corresponding ECL intensity(b) of 0.3mM  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  at GC electrode coated with different MWCNTs

( $-\text{COOH}$ )的氧化还原反应引起的。

根据文献[13,14]可知,MWCNTs 表面的羧基( $-\text{COOH}$ )在电化学还原过程中形成的自由基( $-\dot{\text{C}}(\text{OH})_2$ )遇氧气不稳定,在常温下就可以被氧气氧化,导致 MWCNTs 表面的自由基( $-\dot{\text{C}}(\text{OH})_2$ )淬灭。因此,用 MWCNTs/GC 电极为工作电极,检测不同气氛的  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  溶液的 ECL 现象(图 5)。从图 5(a)可以看出,向溶液中通入氮气约 10min,氧化还原峰的峰电流比通入空气的稍有增大(曲线 2 与曲线 1),峰电位几乎没有变化;向溶液中通入氧气约 10min,氧化还原峰的峰电流比通入空气的稍有减小(曲线 3 与曲线 1),峰电位仍没有变化。从相应的 ECL-电势图可知(图 5(b)),当向溶液中通入氮气时,ECL 的强度比通入空气的明显增强(曲线 2 与曲线 1);而向溶液中通入氧气,ECL 的强度比通入空气的明显降低(曲线 3 与曲线 1);但是由于文献[15]提出,当 CNTs 掺杂有氮

原子时,可以提高 CNTs 对氧气还原的催化效率,于是为了排除图 5(a)中曲线 2 峰电流的增大和图 5(b)中曲线 2 的 ECL 强度的增强是由通入的氮气与 CNTs 的结合而造成的,向溶液中通入氢气。比较图 5(a)中曲线 4 与曲线 1,可以看出氧化还原峰的峰电流比通入空气的也稍有增大,峰电位仍几乎没有变化;从相应的 ECL-电势图中曲线 4 与曲线 1 的比较同样可以看出,当向溶液中通入氢气时,ECL 的强度比通入空气的明显增强。因此说明,向溶液中通入氮气时,ECL 强度的增强不是由氮气与 CNTs 的结合而造成的。另外,用 MWCNTs/GC 电极检测含有不同氧气量溶液的 ECL 现象,结果发现,随着通入氧气时间的增加,溶液中氧气的含量增加,CVs 图中氧化还原峰的峰电流稍有减小,峰电位几乎没有变化;对应的阴极 ECL 的强度随氧气含量的增加却明显降低。这两个实验充分说明,MWCNTs 表面的羧基( $-\text{COOH}$ )在电化学还原过程中可以形成自由基( $-\dot{\text{C}}(\text{OH})_2$ ),而

该自由基( $-\dot{\text{C}}(\text{OH})_2$ )易被氧气氧化,导致 MWCNTs 表面的自由基( $-\dot{\text{C}}(\text{OH})_2$ )减少,因此导致与  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$

( $\text{bpy})_3^{2+}$  发生反应的自由基( $-\dot{\text{C}}(\text{OH})_2$ )减少,最终使  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  ECL 的强度减弱。

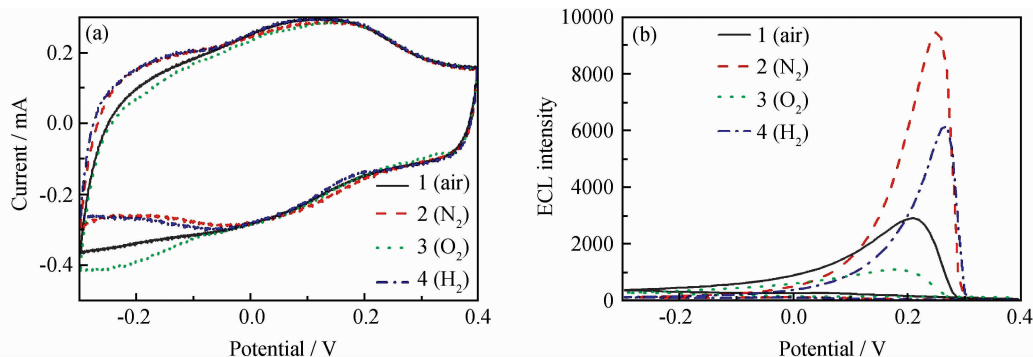


图 5 用 MWCNTs/GC 电极检测不同气氛溶液的 CVs 图(a)和 ECL-电势图(b)

Fig. 5 CVs(a) and corresponding ECL intensity(b) of 0.3mM  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  at MWCNTs/GC electrode

图 4 与图 5 的结论都说明, MWCNTs 之所以能够催化  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  产生阴极 ECL, 是因为 MWCNTs 表面上的羧基( $-\text{COOH}$ )在 +0.3V 还原生成的自由基( $-\dot{\text{C}}(\text{OH})_2$ )可以引发  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的 ECL。

综上所述, MWCNTs 对  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  阴极 ECL 的具体催化过程: MWCNTs 表面的羧基( $-\text{COOH}$ )在 +0.3V 还原生成自由基( $-\dot{\text{C}}(\text{OH})_2$ ), 该自由基( $-\dot{\text{C}}(\text{OH})_2$ )氧化  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  为  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 。如果没有共反应剂  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  则与溶液中的  $\text{OH}^-$  反应产生基发态  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+*}$ ,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+*}$  回到基态发光; 如果加入共反应剂  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  就会氧化  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  产生一个强还原型自由基  $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  再与  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  发生氧化还原反应产生基发态  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+*}$ ,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+*}$  回到基态发光。

### 2.3 用 MWCNTs/GC 电极检测 DA

以 MWCNTs/GC 电极为工作电极, 检测溶液中 DA 的含量(图 6)。当图 6(a)中 CVs 曲线 1 扫描还原

至 +0.3V 时, 对应的 ECL-电势图中会产生  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的阴极 ECL(图 6(b)中曲线 1)。若将上述电极在 0.05mM DA 溶液中浸泡 3h, 用蒸馏水冲洗干净, 在相同条件下检测  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  溶液的 ECL, 结果如图 6(a)的曲线 2 所示, DA 在 +0.3V 和 +0.25V 发生氧化还原反应, 产生一对氧化还原峰, 与其对应的 ECL 的发光电位发生负移, 发光强度明显降低。增大 DA 溶液的浓度, 将 MWCNTs/GC 电极在 0.1mM DA 溶液中浸泡 3h 后检测  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  溶液的 ECL, 结果发现, 在 +0.3V 和 +0.25V 处的氧化还原峰的峰电流明显增加(图 6(a)曲线 3), 相应的 ECL 的强度又进一步降低(图 6(b)曲线 3)。这是由于 MWCNTs/GC 电极在 DA 溶液浸泡过程中, DA 与 MWCNTs 表面的羧基( $-\text{COOH}$ )发生反应, 使 MWCNTs 表面的羧基( $-\text{COOH}$ )减少, 导致在电化学还原过程中生成的自由基( $-\dot{\text{C}}(\text{OH})_2$ )减少, 最终降低  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的阴极 ECL。

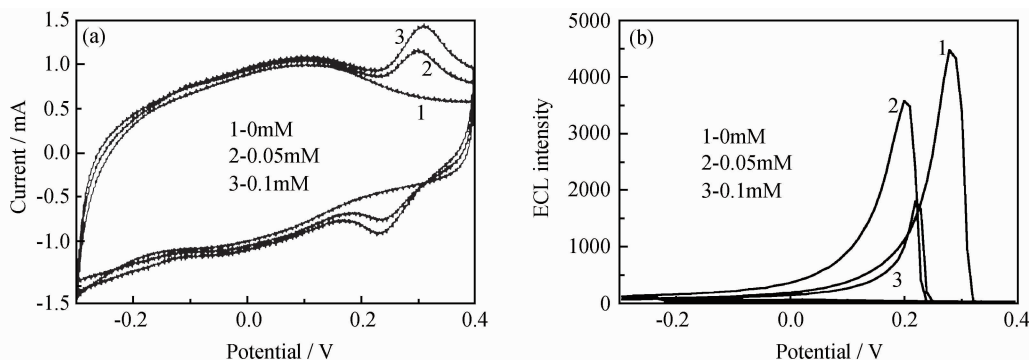


图 6 用在不同浓度的 DA 溶液中浸泡过的 MWCNTs/GC 电极检测溶液的 CVs 图(a)和 ECL-电势图(b)

Fig. 6 CVs(a) and corresponding ECL intensity(b) of 0.3mM  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  at

MWCNTs/GC electrode dipped in different DA solutions



为了说明 DA 能够与 MWCNTs 表面的羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 发生反应, 检测 MWCNTs 在吸附 DA 前后的红外谱图, 如图 7 所示。MWCNTs 未吸附 DA 时, 其表面羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 的特征峰为  $1632.8\text{cm}^{-1}$ ; 当 MWCNTs 吸附 DA 后, 其表面羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 的特征峰为  $1637.9\text{cm}^{-1}$ 。这是由于当 DA 与 MWCNTs 表面的羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 发生反应后, 就会在 MWCNTs 表面引入 DA 结构中的胺基 ( $-\text{NH}_2$ ), 而胺基 ( $-\text{NH}_2$ ) 是吸电子基团, 所以使羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 的特征峰向高波数的方向移动。比较两条曲线发现,  $3452.0\text{cm}^{-1}$  处的峰变宽且强度变大, 这是由 DA 结构中胺基 ( $-\text{NH}_2$ ) 的 N—H 键引起的。由此说明 MWCNTs 表面的羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 确实可以与 DA 发生反应, 所以可以利用 MWCNTs 催化  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  产生的阴极 ECL 现象检测 DA 的含量。

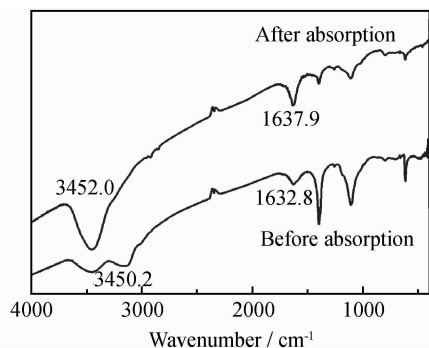


图 7 MWCNTs 吸附 DA 前后的红外光谱图

Fig. 7 IR spectra of MWCNTs before and after absorption DA

其次, 随着 DA 浓度的增大,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  阴极 ECL 的强度会明显降低。DA 浓度在  $1.0 \times 10^{-10} \sim 2.5 \times 10^{-9}\text{M}$  范围内,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  阴极 ECL 强度的降低值 ( $\Delta\text{ECL}$ ) 与 DA 浓度呈良好线性关系, 如图 8 所示, 其曲线相关系数  $R = 0.998$ 。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  阴极

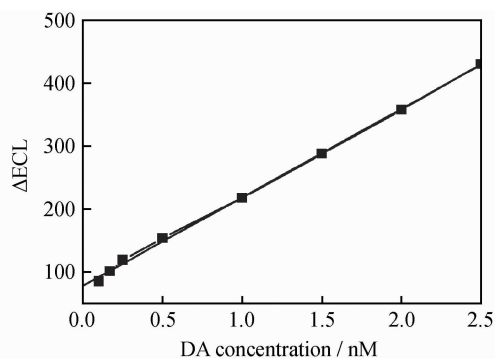


图 8  $\Delta\text{ECL}$  与 DA 浓度的线性关系

Fig. 8 The linear relationship between the  $\Delta\text{ECL}$  and DA concentration

ECL 传感器对 DA 的检测限可达  $1.2 \times 10^{-11}\text{M}$ , 与  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的阳极 ECL 传感器在同样条件下测得的检测限 ( $1.3 \times 10^{-11}\text{M}$ ) 相当, 但所需电位却明显降低。

### 3 结论

(1) 以 MWCNTs 修饰的 GC 电极为工作电极检测  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的 ECL 现象, 结果发现在比较正的电位 ( $+0.3\text{V}$  (vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )) 下, 就可以观察到  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的阴极 ECL。

(2) 阴极 ECL 是由 MWCNTs 表面的羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 在电化学还原过程中生成自由基 ( $-\dot{\text{C}}(\text{OH})_2$ ) 而引发的。

(3) 利用 MWCNTs/GC 的催化性质检测 DA 的含量, 其检测限可达  $1.2 \times 10^{-11}\text{M}$ , 为制备高灵敏度的 DA 传感器提供理论依据。

### 参考文献

- [1] LIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56—58.
- [2] QU J Y, SHEN Y, QU X H, et al. Electrocatalytic reduction of oxygen at multi-walled carbon nanotubes and cobalt porphyrin modified glassy carbon electrode[J]. Electroanalysis, 2004, 16(17): 1444—1450.
- [3] WANG F, HU S S. Electrochemical reduction of dioxygen on carbon nanotubes-dihexadecyl phosphate film electrode[J]. J Electroanal Chem, 2005, 580(1): 68—77.
- [4] TANG Y F, ALLEN B L, KAUFFMAN D R, et al. Electrocatalytic activity of nitrogen-doped carbon nanotube cups[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(37): 13200—13201.
- [5] LUO H X, SHI Z J, LI N Q, et al. Investigation of the electrochemical and electrocatalytic behavior of single-wall carbon nanotube film on a glassy carbon electrode[J]. Anal Chem, 2001, 73(5): 915—920.
- [6] CAO W D, FERRANCE J P, DEMAS J, et al. Quenching of the electrochemiluminescence of tri(2, 2'-bipyridine) ruthenium(II) by ferrocene and its potential application to quantitative DNA detection[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(23): 7572—7578.
- [7] XU X H, YANG H C, MALLOUK T E, et al. Immobilization of DNA on an aluminum(III) alkanebisphosphonate thin film with electrogenerated chemiluminescence detection[J]. J Am Chem Soc, 1994, 116(18): 8386—8387.
- [8] YUAN J P, WANG E K. Effects of divalent metal ions on electrochemiluminescence sensor with  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  immobilized in eastman-AQ membrane[J]. Electroanalysis, 2008, 20(9): 949—954.
- [9] TAO Y, LIN Z J, CHEN X M, et al. Tris(2, 2'-bipyridyl) ruthenium electrochemiluminescence sensor based on carbon nanotube/organically modified silicate films[J]. Anal Chim Acta, 2007, 594(2): 169—174.

## 参考文献

- [1] 唐荻,米振莉,陈雨来. 国外新型汽车用钢的技术要求及研究开发现状[J]. 钢铁,2005,40(6):1-5.  
TANG D, MI Z L, CHEN Y L. Technology and research and development of advanced automobile steel abroad[J]. Iron and Steel,2005,40(6):1-5.
- [2] 定巍,唐荻,江海涛,等. 热镀锌 TRIP 钢中马氏体对力学性能的影响[J]. 金属学报,2010,46(5):595-599.  
DING W, TANG D, JIANG H T, et al. Influence of martensite on mechanical proerties of hot-dip galvanized TRIP steel[J]. Acta Metall Sin,2010,46(5):595-599.
- [3] ZACKAY V F, PARKER E R, FAHR D. The enhancement of ductility on high-strength steels[J]. Trans ASM,1967,60(2):252-259.
- [4] 徐祖耀. 马氏体相变与马氏体[M]. 2 版. 北京:科学出版社,1999.
- [5] 定巍,江海涛,唐荻,等. 低硅 TRIP 钢的力学性能及残余奥氏体稳定性研究[J]. 材料工程,2010,(4):72-75.  
DING W, JIANG H T, TANG D, et al. Mechanical property and retained austenite of low-Si TRIP steel[J]. Journal of Materials Engineering,2010,(4):72-75.
- [6] SUGIMOTO K I, NAKANO K, SONG S M. Retained austenite characteristics and stretch-flangeability of high-strength low-alloy TRIP type bainitic sheet steels[J]. ISIJ International,2002,42(4):450-455.
- [7] JACQUES P J, GIRAULT E, MERTENS A, et al. The developments of cold-rolled TRIP-assisted multiphase steels. Al-alloyed TRIP-assisted multiphase steels[J]. ISIJ International,2001,41(9):1068-1074.
- [8] 周玉. 材料分析方法[M]. 北京:机械工业出版社,2006.
- [9] DE A K, SPEER J G, MATLOCK D K. Color tint-etching for multiphase steels[J]. Advanced Materials and Processes,2003,161(2):27-30.
- [10] 杨觉先. 金属塑性变形物理基础[M]. 北京:冶金工业出版社,1988.
- [11] SUGIMOTO K I, IIDA T, SAKAGUCHI J, et al. Retained austenite characteristics and tensile properties in a TRIP type bainitic sheet steel[J]. ISIJ International,2000,40(9):902-908.
- [12] SUGIMOTO K I, SAKAGUCHI J, IIDA T, et al. Stretch-flangeability of a high-strength TRIP type bainitic sheet steel[J]. ISIJ International,2000,40(9):920-926.
- [13] SUGIMOTO K I, KANDA A, KIKUCHI R, et al. Ductility and formability of newly developed high strength low alloy TRIP-aided sheet steels with annealed martensite matrix[J]. ISIJ International,2002,42(8):910-915.
- [14] SUGIMOTO K I, YU B Z, MUKAI Y I, et al. Microstructure and formability of aluminum bearing TRIP-aided steels with annealed martensite matrix[J]. ISIJ International,2005,45(8):1194-1200.
- [15] MUKHERJEE M, MOHANTY O N, HASHIMOTO S I, et al. Strain-induced transformation behaviour of retained austenite and tensile properties of TRIP-aided steels with different matrix microstructure[J]. ISIJ International,2006,46(2):316-324.
- 基金项目:国家自然科学基金资助项目(50804005);内蒙古科技大学产学研培育基金资助项目(PY-201201)
- 收稿日期:2012-04-21;修订日期:2013-08-16
- 作者简介:定巍(1983-),男,博士,主要从事高强汽车钢板的研究开发工作,联系地址:内蒙古科技大学材料与冶金学院材料成型系(014010),E-mail:adingwei@126.com
- \*\*\*\*\*
- (上接第 67 页)
- [10] GUO Z H, DONG S J. Electrogenenerated chemiluminescence from Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> ion-exchanged in carbon nanotube/perfluoro-sulfonated ionomer composite films[J]. Anal Chem,2004,76(10):2683-2688.
- [11] HUANG R F, ZHENG X W, QU Y J. Highly selective electro-generated chemiluminescence (ECL) for sulfide ion determination at multi-wall carbon nanotubes-modified graphite electrode [J]. Anal Chim Acta,2007,582(2):267-274.
- [12] CAO W D, XU G B, ZHANG Z L, et al. Novel tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) cathodic electrochemiluminescence in aqueous solution at a glassy carbon electrode[J]. Chem Commu,2002,(14):1540-1541.
- [13] MENENDEZ J A, XIA B, PHILLIPS J, et al. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: microcalorimetric, electrochemical, and thermal desorption probes[J]. Langmuir,1997,13(13):3414-3421.
- [14] STRELKO V V, KARTEL N T, DUKHNO I N, et al. Methanism of reductive oxygen adsorption on active carbons with various surface chemistry[J]. Surf Sci,2004,548(1-3):281-290.
- [15] CHANG Y, PALACIOS R E, FAN F F, et al. Electrogenenerated chemiluminescence of single conjugated polymer nanoparticles [J]. J Am Chem Soc,2008,130(6):8906-8907.
- 基金项目:装甲兵工程学院创新基金资助项目(2011CJ091);国家杰出青年科学基金资助项目(51125023);国家 973 项目资助(2011CB013403)
- 收稿日期:2012-04-22;修订日期:2013-07-20
- 作者简介:郭伟玲(1980-),女,讲师,博士,从事专业:材料表面工程,联系地址:北京市丰台区杜家坎 21 号院装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室(100072),E-mail:guoweiling\_426@163.com