

## 致密二茂铁硫醇自组装膜的电化学行为

周 密 朱俊杰\* 赵健伟\*

(南京大学化学化工学院, 生命分析化学教育部重点实验室, 南京 210093)

**摘要:** 合成了 11-二茂铁基十一烷基-1-硫醇( $\text{HS}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{Fc}$ ), 利用自组装膜的特点, 通过分子设计将二茂铁基团引入到自组装膜中。在金电极表面构筑有序单分子膜, 制备出具有电化学活性的修饰层, 研究其电化学行为, 作为考察复杂电化学动力学的理想模型。进一步探究其电子传递的特点与自组装膜表面覆盖度之间的联系, 提出了一种新的电子传递模型, 研究电子转移与膜结构的对应关系, 为更深层次的分子设计和功能组装提供理论指导。

**关键词:** 单分子自组装膜; 巯基二茂铁; 电化学行为

**中图分类号:** O614.81\*1; O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2007)01-0046-05

## Electrochemical Behavior of Gold Electrode Modified Densely with Self-assembled Monolayer of Ferrocenylalkanethiol

ZHOU Mi ZHU Jun-Jie\* ZHAO Jian-Wei\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Department of Chemistry,  
Key Laboratory of Analytical Chemistry of Life Science, Nanjing 210093)

**Abstract:** The electrochemical behavior of a dense self-assembled monolayer of 11-ferroceneundecane-1-thiol was studied. Adsorption of ferrocene-terminated alkanethiol on gold electrode yields stable, electroactive, dense self-assembled monolayers, providing an ideal system for disentangling the fundamental events in interfacial electron transfer. On the basis of the sharp oxidation and reduction peaks corresponding to 11-ferroceneundecane-1-thiol, and the full width at half maximum narrower than statistical calculation value, we propose that there are two kinds of electron transfer. One is the electron transfer through methylene groups corresponding to the sharp oxidation and reduction peaks, the other is the electron transfer between the ferrocene molecules corresponding to the broad oxidation and reduction peaks.

**Key words:** self-assembled monolayer; ferrocenylalkanethiol; electrochemistry behaviour

分子自组装膜具有高度稳定性和有序性, 是在分子水平上研究表面和界面现象的典型体系<sup>[1]</sup>。自组装膜中分子成键有序排列、缺陷最少, 易于用近代物理和化学的表征技术研究, 而自组装膜的可控性为考察界面体系中的特殊相互作用、探求分子结构对于二维有序分子组装体系的结构特征和稳定程度的影响提供了非常大的设计自由度。有关自组装膜结构以其功能性的考察对生命科学中例如生

物界面和生物膜的研究具有重要意义, 也与界面科学诸多领域如粘接、防腐、润滑、摩擦和微电子器件等密切相关。在电化学中, 自组装膜以其高度的有序性、致密性和稳定性为深入研究电子转移和表面电化学、研究表面功能团的反应性与分子识别等问题提供了良好的模型。

长链硫醇在金表面形成的自组装单分子膜是目前研究最为广泛的体系<sup>[2,3]</sup>。硫醇分子通过金硫化

收稿日期: 2006-06-23。收修改稿日期: 2006-09-01。

国家自然科学基金资助项目(No.20575026)。

\*通讯联系人。E-mail: jjzhu@nju.edu.cn; zhaojw@nju.edu.cn

第一作者: 周 密, 女, 27 岁, 硕士; 研究方向: 纳米电化学。

学键合稳定地以硫原子端基接着在金的表面上,分子成反式构象伸展构成二维晶形结构,再将功能基团引入硫醇分子,就可得到具有特定物理化学特性的功能模型体系。二茂铁是具有夹心型结构和芳香性的高度富电子体系,热稳定性好,有良好的电化学反应活性,具有易受环境影响的可逆氧化还原电对的特点。在电化学上,二茂铁衍生物单电子的氧化还原过程可为考察复杂电化学动力学过程提供理想的模型体系。利用自组装膜的特点,通过分子设计将二茂铁基团引入到自组装单分子膜体系中,可以制备具有电化学活性的修饰层<sup>[45]</sup>,作为考察复杂电化学动力学的理想模型<sup>[67]</sup>。研究电子转移与膜结构的对应关系,从而为更深层次的分子设计和功能组装提供指导。

在以往的研究中,为了避免电活性基团之间的相互作用,倾向于简化界面模型,选择具有外球反应的简单可逆体系,同时采用混合组装,使电活性基团相对分散,从而忽略分子间的相互作用<sup>[8]</sup>。但是分子器件的应用又要求电活性的基团尽可能紧密地排列组装,形成致密的自组装膜,这就需要深入研究电活性物质之间的相互作用对电化学行为的影响<sup>[9-11]</sup>。

本文合成了 11-二茂铁基十一烷基-1-硫醇(HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-Fc),利用分子自组装技术在金电极表面构筑有序单分子膜,研究其电化学行为,并进一步探究其电子传递的特点与自组装膜表面覆盖度之间的联系。提出了一种新的电子传递的模型,为进一步的理论研究提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及测试仪器

本实验所用的 HClO<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为优级纯,其余

试剂均为分析纯。并在使用前未经进一步提纯。实验所用水均为超纯水(18.2 MΩ)。

二茂铁:上海化学试剂厂,中国;11-溴代正十一酸、6-溴代正己酸:东京化成试剂 TCI,日本。

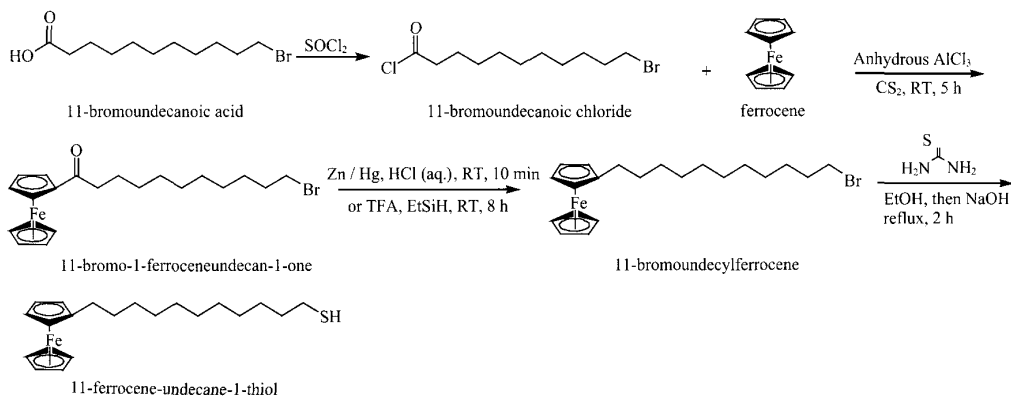
<sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C NMR 由 Bruker 300 兆核磁共振仪测定,CDCl<sub>3</sub> 作溶剂,TMS 作内标。质谱由双聚焦 VG-ZAB-MS 型质谱仪测定,70 eV,或由 Finnagan FTMS-2000 型质谱仪测定。

实验使用 CHI660B 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司),电化学实验中采用三电极系统;其中组装后的金电极为工作电极,Pt 丝电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。所有电化学实验均在室温条件下进行(25 ± 3 °C)。

### 1.2 11-二茂铁基十一烷基-1-硫醇(HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-Fc)的合成和表征

在 5 g 11-溴代正十一酸中边搅拌边缓慢滴加 20 mL 二氯亚砷,溶液在油浴中加热到 60 °C 回流 2 h,当不再有 HCl 气体产生时,将多余的二氯亚砷全部蒸出,即得到产物 11-溴代正十一烷基酰氯,这一步骤酰氯回收率>99%。

3.87 g 二茂铁加入 60 mL 的二硫化碳溶液,边搅拌边加入上一步骤所得 11-溴代正十一烷基酰氯,冰浴中冷却。另外将 5.05 g 无水三氯化铝分批加入此溶液中,保持溶液温度在 5~10 °C。加完后,冰浴撤去,该反应混合物升温至室温,并搅拌 5 h。所得深棕色溶液倾入 100 g 的碎冰和 15 mL 浓盐酸的混合物中,水层分别用 50 mL 二氯甲烷提取 4 遍,合并有机层。先分别用 2 mol·L<sup>-1</sup> 的盐酸(20 mL)、水(20 mL)和饱和食盐水(20 mL)洗过后,再用无水硫酸钠干燥。过滤除去干燥剂并用旋转蒸发器蒸去溶剂,得到黑色粗产品。使用硅胶层析柱纯化所得粗产品[石油醚(60~90 °C):乙酸乙酯=20:1,体积



比]。最后, 5.08 g 理想产物 11-溴基-1-二茂铁基-1-正十一烷酮的红棕色固体被得到, 产率是 62%。

将 0.56 g 氯化高汞和浓盐酸(0.56 mL)溶于水(16.8 mL)中, 接着将锌粉(13.5 g), 分批加入此溶液中。此悬浊液被强力搅拌器搅拌 10 min 后, 静止沉淀, 小心将上层清液倾出, 得锌汞齐并马上用于下一步实验。在上述所得锌汞齐中加入 8 mL 浓盐酸, 并在油浴中加热到 100 °C, 保持微沸状态加入 4 g 11-溴基-1-二茂铁基-1-正十一烷酮, 加热搅拌回流 8 h。冷却到室温后, 锌汞齐沉淀下来, 上层溶液分为两层。小心倾出上层液体, 水层分别被 20 mL 乙酸乙酯提取 3 次。合并所有的有机层, 并依次用 5% 的碳酸钠溶液(5 mL)、水(5 mL)和饱和食盐水(5 mL)洗。用无水硫酸钠干燥后, 蒸除溶剂, 得亮黄色油状物。最后通过硅胶柱层析纯化[石油醚(60~90 °C): 乙酸乙酯=50:1, 体积比], 得到 1.62 g 理想产物 11-溴代正十一烷基二茂铁, 产率为 42%。

27.5 mL 乙醇和 0.363 g 硫脲的悬浊液在油浴上加热至 80 °C 回流, 溶液逐渐变得澄清。此时停止加热, 将 2 g 11-溴代正十一烷基二茂铁一次性加入, 并继续搅拌 2 h。等冷却到室温后, 使用布氏漏斗收集产生的沉淀, 并用少量 95% 乙醇洗涤滤饼, 在红外灯下干燥后, 得到 ethylene diisothiuronium bromide 1.65 g, 收率为 81%。滤液浓缩后, 得到粗品的盐, 再用 95% 乙醇重结晶, 得到 0.3 g 理想产物。在氮气保护下, 提纯过的 ethylene diisothiuronium bromide 0.2 g 被溶解在 15 mL 40% 氢氧化钠的溶液中, 此混合物被加热回流至溶液表面有大量油状物生成, 此时停止加热, 将混合物冷却到室温。使用大约 15 mL 浓盐酸缓慢调节 pH 值至刚果红试纸变红, 并继续增加 2 mL 浓盐酸。水层分别使用 30 mL 二氯甲烷提取 3 次, 合并有机相, 并依次用水和饱和食盐水各 10 mL 洗涤。用无水硫酸钠干燥后, 过滤除去干燥剂并用旋转蒸发仪蒸去溶剂, 得到黄棕色粗产品。使用硅胶层析柱纯化所得粗产品[石油醚(60~90 °C): 乙酸乙酯=50:1, 体积比]。收集 HPLC 纯度大于 99% 的分离产物, 最后得到 0.728 g 理想产物 11-二茂铁基正十一烷基-1-硫醇的黄色油状物, 此油状物能慢慢固化为黄色粉末, 产率是 41%。最终产物 11-二茂铁基正十一烷基-1-硫醇的表征:

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$ : 4.17(br, 5H), 3.92~4.05(m, 4H), 2.63(t,  $J=12$  Hz, 2H), 2.33(t,  $J=7.5$  Hz, 2H), 1.61~1.78(m, 2H), 1.41~1.58(m, 3H), 1.25~1.38(m, 13H)

$^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 90.0, 69.6, 68.5, 39.6, 31.7, 30.3, 30.1, 30.0, 29.9, 28.9

MS(EI+):  $m/z=372(\text{M}^+, 100)$ , 338(83), 199(61), 186(12), 121(55), 65(15), 44(13)

### 1.3 自组装膜的制备

金电极用 0.05 mm 的氧化铝粉末抛光后, 在  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中扫描, 得到标准金电极的循环伏安图。依次用超纯水、无水乙醇冲洗后, 浸入  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{-Fc}$  的乙醇溶液中组装 24 h。然后用无水乙醇、超纯水冲洗后用于电化学表征。

## 2 结果与讨论

实验证明, 组装 24 h 后, 二茂铁硫醇在金电极表面形成稳定有序的自组装单分子膜。图 1 为  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{-Fc}$  在金电极上的自组装膜于  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HClO}_4$  溶液中, 在不同扫速下的循环伏安图。

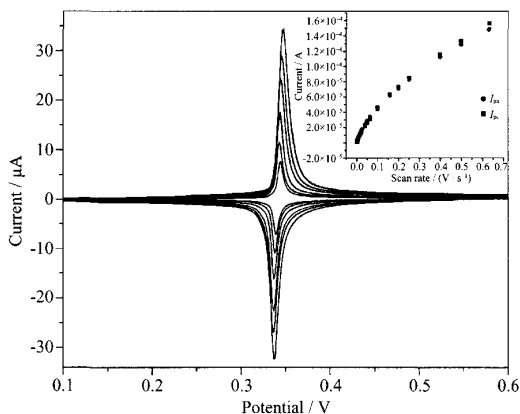


图 1 扫描速率为 10, 16, 20, 25, 40, 50 和  $63 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  时金电极表面 11-二茂铁基正十一烷基-1-硫醇自组装膜在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HClO}_4$  中的循环伏安图。插图为氧化峰峰电流  $I_{pa}$ 、还原峰峰电流  $I_{pc}$  与扫描速率的关系图。

Fig.1 Cyclic voltammograms of the gold electrode modified by 11-ferroceneundecane-1-thiol  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{-Fc}$  in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HClO}_4$  at different scan rates. Scan rate: 10, 16, 20, 25, 40, 50, and  $63 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . The inset shows scan rate dependence of the anodic and cathodic peak currents for the self-assembled monolayer  $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$ .

由图 1 可知, 每次的循环扫描都在 342 mV 附近出现了对称的  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  氧化还原的特征峰, 对应于如下的单电子过程:



氧化峰和还原峰的间距窄, 如图 2 所示当  $E_{pa}$ 、 $E_{pc}$  对扫速的对数作图时, 我们发现在扫速  $\nu$  小于

$40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $E_{\text{pa}}$ 、 $E_{\text{pc}}$  几乎不随  $\lg \nu$  的增加而发生改变。表明该自组装膜体系的电子转移的速率快,是一个电化学可逆的过程。

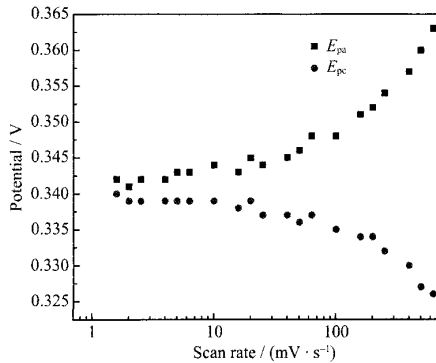


图 2 氧化峰峰电位  $E_{\text{pa}}$ 、还原峰峰电位  $E_{\text{pc}}$  和扫描速率的关系图

Fig.2 Anodic and cathodic peak potentials for the self-assembled monolayer as a function of scan rate  $E_{\text{pa}}$ ,  $E_{\text{pc}}$

图 1 中的插图为氧化峰电流、还原峰电流与扫描速率  $\nu$  的关系图。图中显示,峰电流随扫速的变大而增加,且氧化峰电流和还原峰电流几乎相等。氧化峰电流( $I_{\text{pa}}$ )和还原峰电流( $I_{\text{pc}}$ )随扫速的变化,不是简单的线性规律,或与扫速的  $1/2$  次方呈线性关系,而是与扫速的  $\alpha$  次方呈线性关系。 $\alpha$  是一个介于  $1/2$  和  $1$  之间的值。对于  $I_{\text{pa}}$ ,  $\alpha=0.78$ ; 对于  $I_{\text{pc}}$ ,  $\alpha=0.80$ 。由此可知,上述的电化学过程,不是一个单纯由扩散控制的电化学过程,或是一个单纯的表面电化学过程<sup>[4]</sup>。重复循环扫描并未出现电流的衰减,说明二茂铁自组装膜在此溶液中的稳定性很好,不受溶液中物种吸附和电荷传递的影响。可认为这些自组装膜的氧化还原中心在溶液中已完全溶剂化,每个氧化还原中心周围的局部环境是均一的。

图 3 为氧化峰的半峰宽与扫描速率的关系图。尽管随着扫描速度的增加,半峰宽的宽度在变大,但是半峰宽还是维持在较窄的范围内。如图 4 所示在扫速为  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  的时候,半峰宽仅为  $16 \text{ mV}$ ,远远小于理论预测的  $90 \text{ mV}$ <sup>[6]</sup>。说明分子间存在强相互作用,且可以排除这种强相互作用是二茂铁基团之间相互的排斥作用,因为后者会造成氧化还原峰的展宽和分裂<sup>[7]</sup>。

在以前对二茂铁烷基硫醇自组装膜的研究报道中<sup>[2,7]</sup>,当二茂铁烷基硫醇自组装膜中电活性的二茂铁基团上连接有强吸电子基团,且活性二茂铁基

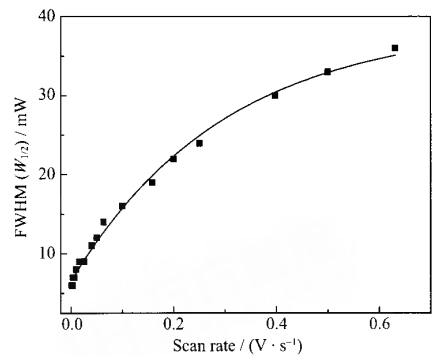


图 3 氧化峰的半峰宽与扫描速率的关系图

Fig.3 A full width at half maximum (FWHM) vs scan rates for gold electrode modified by 11-ferroceneundecane-1-thiol in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$

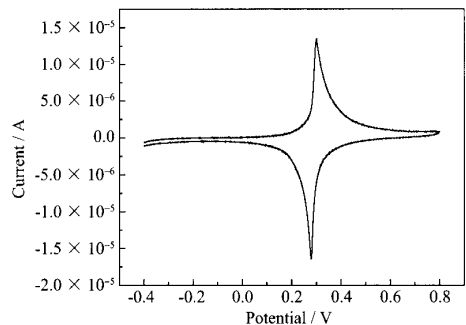


图 4 扫描速率为  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时金电极表面 11-二茂铁基正十一烷基-1-硫醇自组装膜在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$  中的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammogram of the gold electrode modified by 11-ferroceneundecane-1-thiol in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$  at scan rate of  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

团的组装密度较低,为  $7.7 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$  时,接在电极表面上的电活性物质之间无相互作用,循环伏安曲线上呈现  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  的可逆氧化还原对称峰。当二茂铁烷基硫醇自组装膜中电活性的二茂铁组装密度升高时,循环伏安曲线上  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  的峰变宽,趋于不对称,由于密集的二茂铁分子之间发生相互作用,甚至会出现另外的新峰。若二茂铁基团所连接的是给电子的亚甲基直链硫醇,形成的自组装膜即使二茂铁基团的组装密度很低,由于二茂铁电活性基团之间的强相互作用,也会出现峰展宽,峰形不对称的情况<sup>[6,7]</sup>。而我们的实验中观察到循环伏安曲线上  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  所对应的氧化还原峰,半峰宽很窄,呈现出尖锐的峰形。

基于以上实验事实,我们提出二茂铁烷基硫醇自组装膜中存在两种电子转移的方式:一种是电子

通过碳链的结构来进行电子的传递( $K_i$ );另一种是部分二茂铁先通过碳链和基底的金电极发生电子的传递,随即二茂铁之间进行电子交换( $K_e$ ),如图 5 所示。后者可以看成二茂铁硫醇自组装膜中电子传递的催化效应。我们改变组装条件,制备了一系列不同组装密度的自组装膜,通过研究它们的循环伏安行为,进一步证明上述结论。图 6 插图给出了一个组装密度为  $1.306 0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$  的二茂铁烷基硫醇自组装膜的典型循环伏安图。我们将氧化还原峰进行分峰处理,循环伏安曲线中的氧化峰,可以看作是一个宽峰(图中涂黑区域)和一个尖峰(图中空白区域)的叠加。电子直接通过碳链的结构来进行电子的传递的方式,对应的是宽峰;二茂铁通过碳链和基底的金电极发生电子传递,而后茂环之间再进行电子交换对应的是尖峰。我们比较不同的组装密度下的尖峰和宽峰面积之比。可以发现,随着组装密度的升高,尖峰和宽峰的面积比也随着增

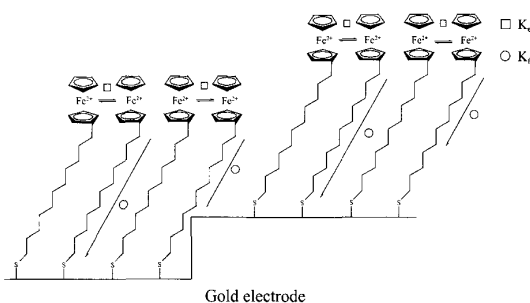


图 5 金电极表面自组装膜结构示意图

Fig.5 Schematic illustration of the SAM on gold electrode

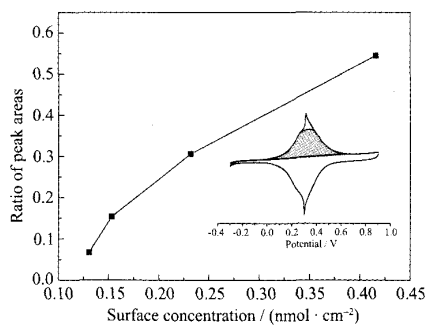


图 6 组装密度与尖峰和宽峰的面积比的关系图

Fig.6 Area ratio of acuti-peak to wide peak vs assemble density

大,也就是说,随着组装的单分子层中二茂铁之间的距离越近,二茂铁分子之间的电子传递的几率就随之增大,从而发生  $K_e$  这种电子传递方式的几率也就随之增大。

### 3 结 论

我们制备了表面覆盖度疏密程度不同的二茂铁硫基自组装膜。通过对自组装膜电化学性质的研究表明,我们认为二茂铁分子之间存在相互的电子传递,随着二茂铁硫基自组装膜覆盖度的增加,二茂铁之间电子传递的可能性也随之增加。由于二茂铁烷基硫醇自组装膜中的电子传递存在这种催化效应,使得自组装膜中同时存在两种电子转移的方式:一种是电子通过碳链的结构来进行电子的传递( $K_i$ );另一种是部分二茂铁先通过碳链和基底的金电极发生电子的传递,随即二茂铁之间进行电子交换( $K_e$ )。

#### 参考文献:

- [1] Ulman A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films; From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. San Diego: Academic Press, 1999.
- [2] Chidsey C E D. *Science*, **1991**,**251**:919~922
- [3] Love J C, Estroff L A, Kriebel J K, et al. *Chem. Rev.*, **2005**, **105**(4):1103~1170
- [4] Smalley J F, Chidsey C E D. *J. Phys. Chem.*, **1995**,**99**:13141~13149
- [5] Rowe G K, Creager S E. *Langmuir*, **1991**,**7**:2307~2312
- [6] Uosaki K. *Langmuir*, **1991**,**7**:1510~1514
- [7] Chidsey C E D, Bertozzi C R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**,**112**:4301~4306
- [8] ZHAO Jian-Wei(赵健伟), SHI Chuan-Guo(史传国), ZHOU Yi(周毅), et al. *Fenxi Huaxue (Chin. J. Anal. Chem.)*, **2005**,**33**:1494~1498
- [9] Uosaki K, Kondo T, Okamura M, et al. *Faraday Discuss.*, **2002**, **121**:373~389
- [10] Song W B, Okamura M, Kondo T, et al. *Electroanal. Chem.*, **2003**,**554**~**555**:385~393
- [11] Song W B, Okamura M, Kondo T, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2003**,**5**(23):5279~5284

# 致密二茂铁硫醇自组装膜的电化学行为

作者: [周密](#), [朱俊杰](#), [赵健伟](#), [ZHOU Mi](#), [ZHU Jun-Jie](#), [ZHAO Jian-Wei](#)  
作者单位: [南京大学化学化工学院, 生命分析化学教育部重点实验室, 南京, 210093](#)  
刊名: [无机化学学报](#) [ISTIC](#) [SCI](#) [PKU](#)  
英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY](#)  
年, 卷(期): 2007, 23(1)  
被引用次数: 4次

## 参考文献(11条)

1. [Ulman A](#) [An Introduction to Ultrathin Organic Films](#) 1999
2. [Chidsey C E D](#) [查看详情](#) 1991
3. [Love J C](#), [Estroff L A](#), [Kriebel J K](#) [查看详情](#) 2005(04)
4. [Smalley J F](#), [Chidsey C E D](#) [查看详情](#) 1995
5. [Rowe G K](#), [Creager S E](#) [查看详情](#) 1991(07)
6. [Uosaki K](#) [查看详情](#) 1991(07)
7. [Chidsey C E D](#), [Bertozzi C R](#) [查看详情](#) 1990
8. [赵建伟](#), [史传国](#), [周毅](#) [查看详情](#) 2005
9. [Uosaki K](#), [Kondo T](#), [Okamura M](#) [查看详情](#) 2002
10. [Song W B](#), [Okamura M](#), [Kondo T](#) [查看详情](#) 2003
11. [Song W B](#), [Okamura M](#), [Kondo T](#) [查看详情](#) 2003(23)

## 引证文献(4条)

1. [郭彦](#), [倪文彬](#), [赵健伟](#) [从表面电化学实验参数理解活性基团的微观结构](#)[期刊论文]-[化学进展](#) 2009(6)
2. [罗世霞](#), [张笑一](#), [张思亭](#), [朱淮武](#), [胡继伟](#), [卫钢](#) [巯基偶氮苯单分子电子传输的取代基效应](#)[期刊论文]-[物理化学学报](#) 2008(8)
3. [罗世霞](#), [朱淮武](#), [张笑一](#), [张思亭](#), [卫钢](#) [“推-拉”型巯基偶氮苯衍生物的合成](#)[期刊论文]-[化学研究与应用](#) 2008(7)
4. [郭彦](#), [赵健伟](#) [自组装体系中分子间相互作用对其电化学行为的影响](#)[期刊论文]-[化学通报\(印刷版\)](#) 2007(12)

本文链接: [http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_wjhxxb200701007.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_wjhxxb200701007.aspx)

授权使用: [赵华\(wfnjdx\)](#), 授权号: 6b969b75-76e7-4762-bdf2-9df6010d0818

下载时间: 2010年9月19日