

## 模拟溶液中 Mn 对 Zn 腐蚀的作用机制

周海波<sup>1,2</sup>, 张波<sup>2\*</sup>, 朱丽娟<sup>1</sup>, 王俭秋<sup>2</sup>, 韩恩厚<sup>2</sup>, 柯伟<sup>2</sup>

1. 沈阳理工大学, 沈阳 110168; 2. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

**摘要:**采用动电位极化、扫描电镜(SEM)和X光电子能谱分析(XPS)等技术研究了含0.4mass% Mn的Zn-0.4Mn合金在模拟海洋大气环境溶液(0.1 mol/L NaCl + 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01 mol/L NaHCO<sub>3</sub>)中的腐蚀行为。结果表明, Zn和Zn-0.4Mn合金上的腐蚀产物均以ZnO和Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>为主,但Zn-0.4Mn表层有更多的Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>。Mn的作用是使腐蚀产物致密,并促进耐蚀腐蚀产物(Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>)的形成,从而显著提高Zn在此溶液中的耐蚀性能。

**关键词:**Zn合金; Mn元素; 腐蚀; XPS

**中图分类号:**TG172.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2008)06-0395-05

### EFFECT OF Mn ON CORROSION BEHAVIOR OF Zn IN A SIMULATED SOLUTION FOR MARINE ATMOSPHERE

ZHOU Hai-bo<sup>1,2</sup>, ZHANG Bo<sup>2</sup>, ZHU Li-juan<sup>1</sup>, WANG Jian-qiu<sup>2</sup>, HAN En-hou<sup>2</sup>, KE Wei<sup>2</sup>

1. Shenyang Ligong University, Shenyang 110168;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

**Abstract:** The corrosion behavior of Zn-Mn alloy (containing 0.4mass% Mn) in a simulated solution for marine atmosphere environment (0.1 mol/L NaCl + 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01 mol/L NaHCO<sub>3</sub>) has been studied by potentiodynamic polarizations, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy analysis (XPS). The results indicate that the main corrosion products of both Zn and Zn-0.4Mn alloy are zinc oxide (ZnO) and hydroxycarbonate (Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>). However more hydroxycarbonate is detected in the out layer of corrosion films on Zn-0.4Mn alloy. Mn can significantly increase the corrosion resistance of Zn through the mechanism that it can produce a more compact film and promote the formation of zinc hydroxycarbonate (Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) a corrosion product with better protectiveness in the solution.

**Keywords:** Zn alloy; Mn addition; corrosion; XPS

文献报道加入较高含量(>1.5mass%)的合金元素能提高Zn的耐蚀性能<sup>[1-9]</sup>。主要作用机制有:脱Zn机制<sup>[1]</sup>;影响氧化膜的电子和离子传输<sup>[2,3]</sup>;改变Zn基体的组织结构<sup>[4,5]</sup>以及形成耐蚀的腐蚀产物<sup>[6,10]</sup>。Boshkov<sup>[10,11]</sup>研究表明含11% Mn的ZnMn合金比纯Zn更耐蚀,并发现Mn能促进形成腐蚀产物Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,而腐蚀产物Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O比ZnO致密,因而有利于抑制腐蚀。Zn主要用于热镀锌工业,在热镀锌工艺中,由于受到合金元素在Zn液中(热镀锌温度为450℃)固溶度的限制<sup>[12]</sup>,通常能添加到Zn液中的合金含量十分有限(一般小于1.5mass%)。因此研究低含量合金元素对Zn腐蚀的影响对提高热镀锌耐蚀性能具有实

际意义。最近我们报道<sup>[9,13]</sup>在模拟大气腐蚀的溶液中加入少量的Mn(0.4%)能提高腐蚀产物的致密性,并能显著提高线性极化电阻。Diaz-Ballote等<sup>[14]</sup>动电位极化实验也表明,0.4% Mn能提高Zn的耐蚀性。

为了进一步弄清Mn的作用机制,我们采用电化学动电位极化和XPS表面分析技术对Zn-0.4% Mn合金在模拟大气腐蚀的溶液中的腐蚀行为进行了研究。

### 1 实验方法

实验材料为99.995mass%工业纯Zn和含量为0.4mass% Mn的Zn-0.4Mn合金。材料的化学成分见表1。两种材料均通过铸造方法获得,浇铸后在空气中冷却。试样经线切割机切取后,一面焊上导线并用环氧树脂封装,工作面积为1 cm<sup>2</sup>。腐蚀实验前采用金刚石水磨砂纸将试样逐级打磨至3000#,最后用1 μm金刚石研磨膏精抛。腐刻液为分析纯试剂配置(20gCrO<sub>3</sub>, 1.5gNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和100 ml去离子水)。

电化学测试采用EG&G PAR Model 273A恒电位仪测量

收稿日期:2008-05-14 初稿;2008-06-10 修改稿

基金项目:国家自然科学基金重大项目(No. 50499336-4)

作者简介:周海波(1982-),男,硕士研究生,研究方向为金属材料工程。

\* Tel:024-23915897 E-mail:bxz011@imr.ac.cn

**Table 1** Chemical compositions of Zn alloys (mass%)

成分	Mn	Pb	Cu	Fe	Sn
Zn	-	0.005	0.001	<0.001	<0.001
Zn-0.4Mn	0.4	0.005	0.001	<0.001	<0.001

系统. 选用三电极系统, 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE). 实验溶液为海洋大气环境模拟溶液  $0.1 \text{ mol/L NaCl} + 0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ mol/L NaHCO}_3$  ( $\text{pH} 8.4$ ), 所有溶液均采用分析纯试剂和去离子水 ( $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ) 配制. 试样浸入海洋大气环境模拟溶液中 72 小时后以  $1 \text{ mV/s}$  的速率进行动电位扫描. 阴极极化从自腐蚀电位扫描至  $-1.2 \text{ V}$  (SCE), 阳极极化从自腐蚀电位扫描至  $-0.8 \text{ V}$  (SCE). 在模拟溶液中浸泡 72 小时后的腐蚀形貌采用 ESEM XL30 FEG 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察. 采用美国 Thermo VG 公司的化学分析电子仪 (ESCALAB250) 对浸泡 72 小时后腐蚀产物膜进行了 XPS 和元素深度分布分析. 其中, Al 靶 ( $\text{AlK}$ ,  $1486.6 \text{ eV}$ ) 为 X-射线光源, 功率为  $150 \text{ W}$ , 光点直径为  $\Phi 500 \mu\text{m}$ , 能量分析通过能为  $50 \text{ eV}$ , 能量步长为  $0.05 \text{ eV}$ . XPS 峰值采用 XP-SPEAK4.1 软件确定, 所有结合能数据均以  $\text{Cl}1s$  ( $284.6 \text{ eV}$ ) 进行了标定. 元素深度分布测量采用  $\text{Ar}^+$  溅射方法, 溅射面积为  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ , 离子枪轰击能量为  $2 \text{ kV}$ , 样品电流为  $2 \mu\text{A}$ .

## 2 结果与讨论

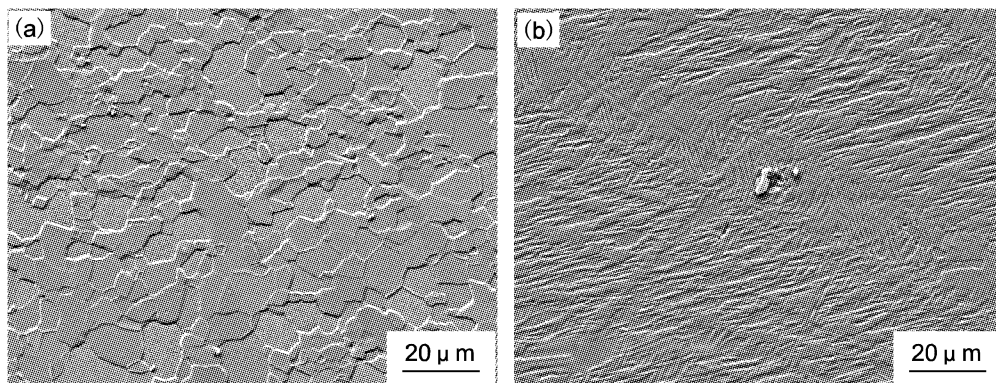
### 2.1 微观结构

纯锌和含  $0.4 \text{ mass\% Mn}$  的锌合金腐蚀后的显微结构如图 1 所示. 加入少量的 Mn 后, SEM/EDX 分析表明大部分 Mn 固溶在 Zn-0.4Mn 的 Zn 基体中 (SEM 的分辨尺度), 但也发现有少量富 Mn 合金相在 Zn-0.4 Mn 上析出 (图 1b).

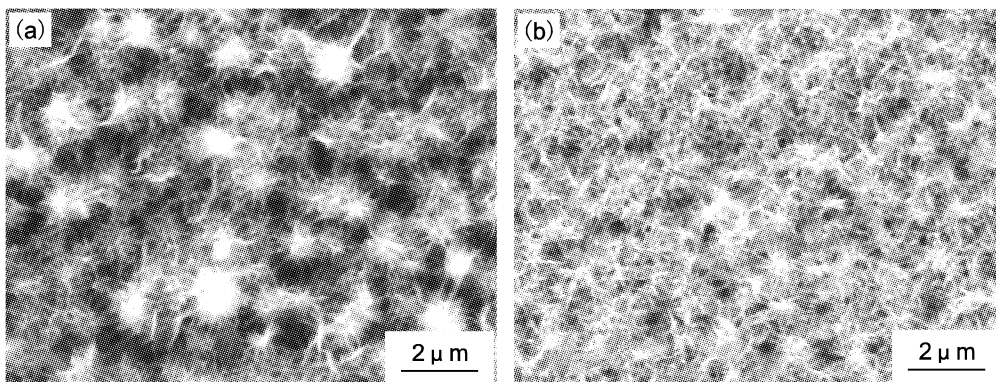
### 2.2 动电位极化曲线

锌合金在模拟溶液中浸泡 72 小时后腐蚀形貌的 SEM 照片如图 2 所示, Zn 表面的腐蚀产物膜较为疏松, 而 Zn-0.4Mn 上形成的腐蚀产物膜却较为致密. 这个结果表明, Mn 的加入能提高腐蚀产物的致密性.

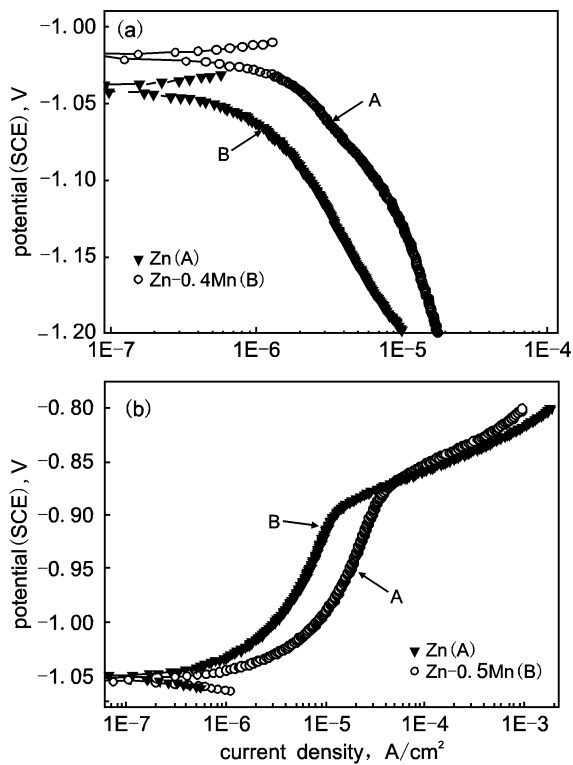
锌合金在模拟溶液中浸泡 72 小时后的动电位阴极极化曲线如图 3a 所示, 可以看出 Zn-0.4Mn 阴极极化电流密度比 Zn 上的低, 由于析氢反应在 Zn 上的交换电流很低, 此时的阴极反应主要以氧还原反应为主, 这个结果表明加入 Mn 后形成的产物膜能阻碍氧的还原反应. 动电位的阳极极化曲线如图 3b 所示, Zn-0.4Mn 上阳极极化电流密度明显比 Zn 低, 表明加入 Mn 后形成的产物膜对 Zn 的阳极溶解有较大抑制作用. 由此可见致密的腐蚀产物膜 (图 2) 对 Zn 的阳极和氧还原反应均有抑制作用. 由于 Mn 能使产物膜致密, 因此 Mn 能显著提高 Zn 在模拟溶液中的耐蚀性.



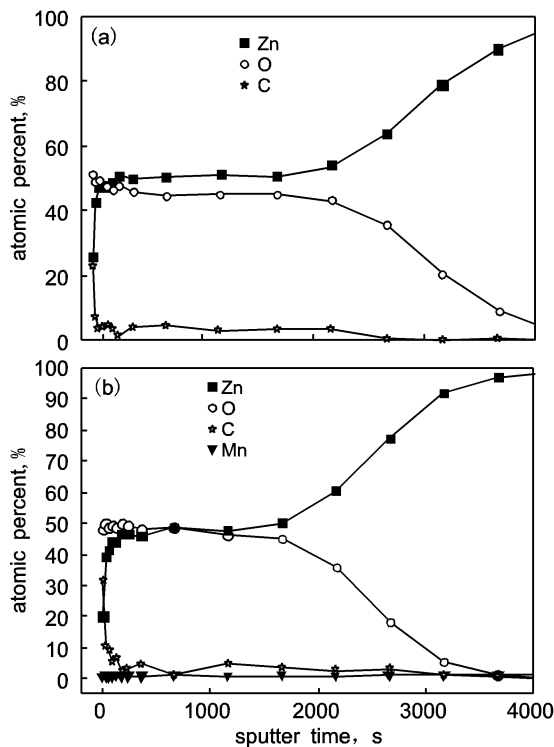
**Fig. 1** Microstructure of Zn (a) and Zn-0.4Mn (b)



**Fig. 2** Corrosion morphologies of Zn (a) and Zn-0.4Mn (b) after 72 h immersion in  $0.1 \text{ mol/L NaCl} + 0.01 \text{ mol/L NaHCO}_3 + 0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  solution



**Fig. 3** Potentiodynamic anodic (a) and cathodic (b) polarization curves of Zn and Zn-0.4Mn after 72 h immersion in 0.1 mol/L NaCl + 0.01 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution with scan rate of 1 mV/s



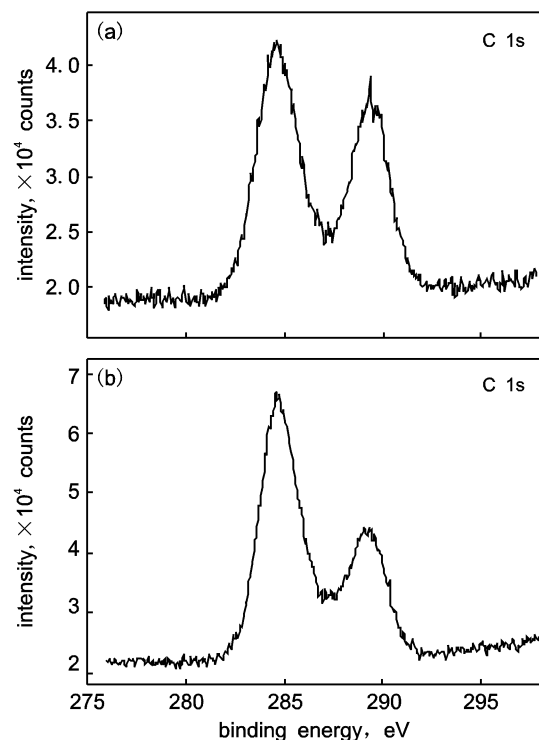
**Fig. 4** Depth profiles of elements of Zn (a) and Zn-0.4Mn (b) after 24 h immersion in 0.1 mol/L NaCl + 0.01 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

### 3.3 XPS 分析

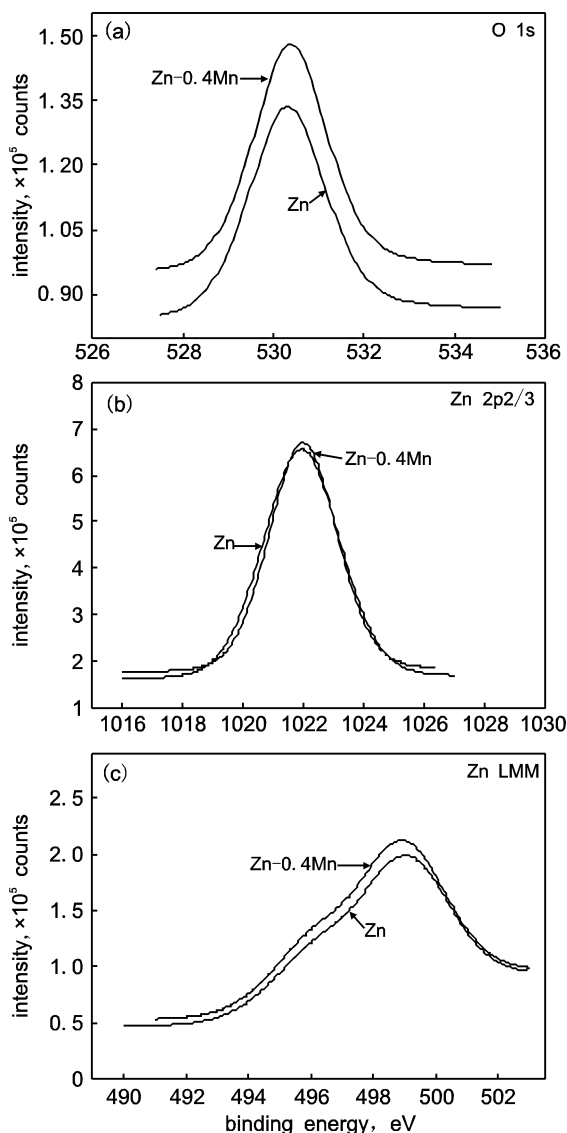
为了对 Mn 的腐蚀作用机制进行更深入的了解,我们对 Zn 和 Zn-0.4Mn 表层上形成的腐蚀产物膜进行了 XPS 分析. O, Zn, C 和 Mn 元素在腐蚀产物膜中的分布情况见图 4, 可以看出两种材料上的腐蚀产物膜的 Zn 与 O 原子百分比接近 1, 表明腐蚀产物膜可能以 ZnO 为主. 根据 C 1s 的结合能数据 (图 5) 可以看出 Zn 和 Zn-0.4Mn 所对应的 C1s 结合能峰有两个, 其中一个与污染 C 的标准峰 (284.6 eV) 对应, 而另外一个 C1s 峰则是腐蚀产物膜中含碳化合物所引起的. 这个结果表明腐蚀产物膜除 ZnO 外, 还有含 C 的化合物存在. 为了确定该产物, 根据 XPS 谱的数据结果将 O 1s、Zn 2p<sub>2/3</sub>、Zn LMM 和 C1s 峰的结合能数据列于表 2, 可见两种材料产物膜的 Zn 2p<sub>2/3</sub> 和 Zn LMM 均与文献报道的 ZnO 和 Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> 结合能数据对应, 此外 C1s 峰也与 Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> 的 C1s 结合能数据对应. 由此可知, Zn 和 Zn-0.4Mn 表面腐

**Table 2** Binding energies of Zn and its compounds

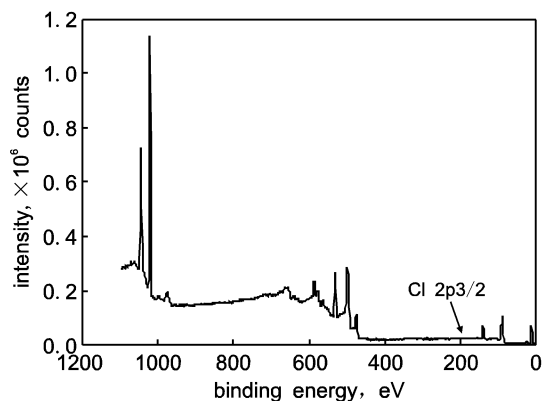
	ZnO	ZnCO <sub>3</sub>	Zn(OH) <sub>2</sub>	Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	experimental value (0s)	
					Zn	Zn-0.4Mn
Zn 2p BE	1022.1 <sup>[14]</sup>	1022.5 <sup>[15]</sup>	1022.8 <sup>[15]</sup>	1021.7 <sup>[17]</sup>	1021.95	1022
Zn LMM BE	498.6 <sup>[14]</sup>	499.3 <sup>[15]</sup>	500.2 <sup>[15]</sup>	498.6 <sup>[17]</sup>	499	498.9
O 1s BE	530.2 <sup>[16]</sup>	531.7 <sup>[6]</sup>	n/a	n/a	530.3	530.4
C 1s BE	-	289.6 <sup>[6]</sup>	-	289.1 <sup>[17]</sup>	289.35	289.05



**Fig. 5** High-resolution XPS C1s energy window for Zn (a) and Zn-0.4Mn (b) after 24 h immersion in solution (0.1 mol/L NaCl + 0.01 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sputtering time 0s



**Fig. 6** High-resolution XPS energy window for Zn and ZnMnO<sub>4</sub> after 24 h immersion in solution (0.1 mol/L NaCl + 0.01 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): (a) O1s, (b) Zn 2p<sub>3/2</sub> and (c) Zn LMM Auger signal. Sputtering time is 0s



**Fig. 7** XPS survey of corrosion film on Zn after 24h immersion in solution (0.1 mol/L NaCl + 0.01 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

**Table 3** Atom ratios of elements in the corrosion films formed on Zn and Zn-0.4Mn after sputtering time of 60 s

Element	ZnO		Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	
	calculated value	measured	calculated	measured
Zn	92.66%		7.34%	
	O:Zn:C		49.85:47.8:2.35	49.3:47.25:3.45
Zn-0.4Mn	72.53%		27.47%	
	O:Zn:C		49.45:41.76:7.99	48.6:41.5:9.1

蚀产物膜主要以 ZnO 和 Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> 为主。这两种产物均为大气腐蚀初期的主要产物<sup>[7]</sup>。此外,用 Ar<sup>+</sup> 溅射分析了膜的厚度,若以 O 含量快速降低点为膜与基体的界面,则 Zn 表面腐蚀产物膜溅射时间约为 2160 秒,Zn-0.4Mn 约为 1660 秒,由此可知 Zn 表面形成的产物膜比较厚,这与 SEM 观察到的 Zn-0.4Mn 表面的腐蚀产物膜致密的结果相吻合。

进一步分析发现,Zn-0.4Mn 表层的 C 含量比 Zn 高。为了消除表面污染 C 的影响,对溅射 60 秒产物膜中的 C 原子比进行了对比,发现 Zn-0.4Mn 表面 C 含量为 9.1at.%,而 Zn 表面 C 含量为 3.45at.%. 由此可以计算得出 Zn 和 Zn-0.4Mn 表面腐蚀产物膜中 ZnO 和 Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> 的原子百分比含量(表 3)。Zn-0.4Mn 表层的 Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> 含量为 27.47%,远高于 Zn 表层的含量 7.34%。不过 Zn-0.4Mn 整体膜层中 C 含量总平均值只比 Zn 略高,分别为 4.6 ± 1.2% 和 4.0 ± 0.55%。这些结果表明 Mn 能促进表层产物 Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> 的形成。此外根据图 4b 的元素深度分布可知,Zn-0.4Mn 合金在溅射时间 60s 层的腐蚀产物膜中含有 1.2at% 左右的 Mn,可以推测腐蚀产物膜中有 Mn<sup>2+</sup> 存在。

### 3.4 讨论

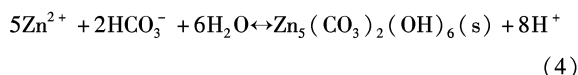
Zn 在近中性溶液中的电化学腐蚀反应<sup>[7]</sup>为:



在模拟溶液中 (pH8.4), Zn 阳离子和 OH<sup>-</sup> 离子可进一步反应生成 Zn(OH)<sub>2</sub> 和 ZnO,总的反应如下:



Zn 阳离子也可能与 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 反应,按下式生成 Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>。



根据以上反应机理,从理论上可以预计 Zn 在模拟溶液中腐蚀产物将以 ZnO 和 Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> 为主,这与实验观察到的结果一致。文献报道<sup>[11]</sup>,Mn 会促进 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 的形成,然而 XPS 分析表明(图 7)Zn 上的腐蚀产物中均不含 Cl<sup>-</sup>(没有发现 Cl2p<sub>3/2</sub> 峰,这里只给出 Zn 的结果,Zn-0.4Mn 同),由此可以判定腐蚀产物膜中不含有 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O。

Mn 的加入主要改变了膜的致密性(图 2)并能显著提高

耐腐蚀性(图 3)。根据 XPS 和 SEM 观察到的结果,我们提出 Mn 的作用机制如下:

1. 提高 ZnO 的形核率. XPS 分析发现,一定量的  $Mn^{2+}$  可能是以掺杂形式存在于 ZnO 膜中. 在这种情况下,  $Mn^{2+}$  替代 ZnO 晶体中的  $Zn^{2+}$  将会使 ZnO 晶格发生畸变<sup>[18]</sup>. 由于能有效降低 ZnO 的形核能,畸变的 ZnO 颗粒易成为形核中心,从而能提高 ZnO 形核率.

2. 维持或提高产物孔隙中的 pH. Boshkov<sup>[10,11]</sup> 认为 Mn 的作用主要是它能改变 Zn 表面 pH. Mn 的反应如下<sup>[11]</sup>:



由于析氢反应在 Zn 基体上的交换电流密度很小<sup>[7]</sup>, 可以预计在自腐蚀电位下(约  $-1.0V_{SCE}$ )反应(6)在 Zn 基体上的速度会很慢,这就要求 Mn 的加入后会促进阴极反应(6),文献<sup>[19]</sup>的报道支持了这个观点. 由于反应(6)不需要  $O_2$ , 因此可以直接在孔隙内进行反应,避免大阴极小阳极的现象,延缓闭塞电池效应,从而能提高或维持孔隙中的 pH,减少局部腐蚀的倾向. 反应(5)和(6)总的结果是使孔隙中富有  $Mn^{2+}$  和  $OH^{-}$ , 这为 ZnO 和  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  在孔隙处形成提供条件,因而能有效提高膜的致密性. 从热力学看  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  只有在中性溶液才稳定<sup>[7]</sup>, 因此 Zn-0.4Mn 合金中  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  有较高的含量应该是 Mn 对 pH 的平衡作用所致.

3. Mn 优先溶解抑制 Zn 的阳极溶解速度. Mn 的电化学活性比 Zn 高,腐蚀过程中 Mn 易发生优先阳极溶解从而保护 Zn,但 Mn 的含量很低,这种作用的效果应该很有限的.

综上所述,Mn 的作用机制可能是促进 ZnO 的形核并能维持或提高孔隙中的 pH 值,使得 ZnO 产物膜更加致密并促进  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  的生成,从而通过抑制离子的传输提高耐腐蚀性能.

## 4 结论

1. Zn 和 Zn-0.4Mn 合金上的腐蚀产物主要为 ZnO 和  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ , Zn-0.4Mn 表层的  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  含量较高一些,而内层两种材料的 C 含量差别不大;

2. 0.4% Mn 使 Zn 在海洋大气环境模拟溶液中形成的产物致密并提高其耐蚀性能,其作用机制可能是促进 ZnO 的形核并能维持或提高孔隙中的 pH 值.

## 参考文献:

[ 1 ] N R Short, A Abibsi, J K Dennis. Corrosion resistance of electroplated zinc alloy coatings[ J ]. *Trans. Inst. Met. Finish*, 1989, 67(part 3):73.  
[ 2 ] A E Bohe, J R Vilche, K Jüttner, et al. An electrochemical impedance spectroscopy study of passive zinc and low alloyed zinc electrodes in alkaline and neutral aqueous solutions[ J ]. *Cor-*

*ros. Sci.*, 1991, 32(5-6):621.  
[ 3 ] M A Pech-Canul, R Ramanauskas, L Maldonado. An electrochemical investigation of passive layers formed on electrodeposited Zn and Zn-alloy coatings in alkaline solutions[ J ]. *Electrochim. Acta*, 1997, 42(2):255.  
[ 4 ] R Ramanauskas, P Quintana, L Maldonado, et al. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coatings[ J ]. *Surf. Coat. Technol.*, 1997, 92(1-2):16.  
[ 5 ] R Ramanauskas. Structural factor in Zn alloy electrodeposit corrosion[ J ]. *Appl. Surf. Sci.*, 1999, 153(1):53.  
[ 6 ] N C Hosking, M A Ström, P H Shipway, et al. Corrosion resistance of zinc-magnesium coated steel[ J ]. *Corros. Sci.*, 2007, 49(9):3669.  
[ 7 ] X G Zhang. *Corrosion and electrochemistry of zinc*[ M ]. New York: Plenum Press, 1996. 145.  
[ 8 ] Leidheiser H, Suzuki I. Towards a more corrosion resistant galvanised steel[ J ]. *Corrosion*, 1980, 36(12):701.  
[ 9 ] B Zhang. *Development of Corrosion Resistant Galvanising Alloys*[ D ]. Birmingham: The University of Birmingham, 2005. 89.  
[ 10 ] N Boshkov. Galvanic Zn-Mn alloys-electrodeposition, phase composition, corrosion behaviour and protective ability [ J ]. *Surf. Coat. Technol.*, 2003, 172(2-3):217.  
[ 11 ] N Boshkov, K Petrov, D Kovacheva, et al. Influence of the alloying component on the protective ability of some zinc galvanic coatings[ J ]. *Electrochim. Acta*, 2005, 51(1):77.  
[ 12 ] M Hansen, R Elliott P, F A Shunk. *Constitution of Binary Alloys*[ M ]. New York: McGraw-Hill, 1958.  
[ 13 ] 李红, 张波, 王俭秋, 等. 合金元素 Sb 和 Mn 对 Zn 腐蚀的影响[ J ]. *中国腐蚀与防护学报*, 2008, 18(5):257.  
[ 14 ] D Briggs, M P Seah. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*[ M ]. Chichester: Wiley & Sons, 1983. 477.  
[ 15 ] L S Dake, D R Baer, J M Zachara. Auger parameter measurements of zinc compounds relevant to zinc transport in the environment[ J ]. *Surface and Interface Analysis*, 1989, 14:71.  
[ 16 ] V I Nefedov, M N Firsov, I S Shaplygin. Electronic structures of  $MRhO_2$ ,  $MRh_2O_4$ ,  $RhMO_4$  and  $Rh_2MO_6$  on the basis of X-ray spectroscopy[ J ]. *Journal of Electron Spectroscopy Related Phenomena*, 1982, 26(1):65.  
[ 17 ] G Moretti, G Fierro, M Lo Jacono, et al. Characterization of CuO-ZnO catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy: precursors, calcined and reduced samples[ J ]. *Surface and Interface Analysis*, 1989, 14:325.  
[ 18 ] W Chen, J Wang, M Wang. Influence of doping concentration on the properties of ZnO: Mn thin films by sol-gel method[ J ]. *Vacuum*, 2007, 81:894.  
[ 19 ] T S Lee. Hydrogen overpotential on zinc containing small amounts of impurities in concentrated alkaline solution[ J ]. *J. Electrochem. Soc.*, 1973, 120(6):707.