

电流密度对 V-4Cr-4Ti 合金基体上电沉积 W 涂层 显微结构的影响 *

李绪亮 张迎春 江凡 王莉莉 刘艳红 孙宁波

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要 利用 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ 熔盐体系在 V-4Cr-4Ti 合金基体上电沉积制备了金属 W 涂层, 在电流密度为 10—160 mA/cm^2 范围内研究了电流密度对金属 W 涂层的显微结构和力学性能的影响. 研究表明, 增大电流密度促进了 W 晶核的生长以及晶粒尺寸的增大. W 原子更容易在 V-4Cr-4Ti 合金基体上形核, 而在初始 W 晶核上继续沉积主要是 W 晶核长大的过程, 电流密度较大 ($100 \text{ mA}/\text{cm}^2$) 时, W 涂层的金相组织呈柱状和条状结构, 电流密度较小时, W 涂层组织呈柱状. W 涂层的硬度随着电流密度的增加而下降, W 涂层与 V-4Cr-4Ti 合金基体的结合强度超过 59.36 MPa. 电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 虽然涂层厚度仅有 $10 \mu\text{m}$, 但 W 涂层晶粒尺寸小于 $5 \mu\text{m}$, 涂层硬度、电流效率以及涂层和基体的结合力达到最大值, 分别为 628.42 HV, 99.71% 和 96 N.

关键词 W 涂层, $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$, 电沉积, 电流密度

中图分类号 TQ153.19, TF111.52 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2013)06-0745-06

EFFECTS OF CURRENT DENSITY ON MICROSTRUCTURE OF W COATING ON V-4Cr-4Ti ALLOY BY ELECTRODEPOSITION

LI Xuliang, ZHANG Yingchun, JIANG Fan, WANG Lili, LIU Yanhong, SUN Ningbo

School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: ZHANG Yingchun, professor, Tel: (010)62334951, E-mail: zhang@ustb.edu.cn

Supported by International Thermonuclear Experimental Reactor Project of China (No.2010GB109000) and National Natural Science Foundation of China (No.50972008)

Manuscript received 2013-01-23, in revised form 2013-04-16

ABSTRACT The W coatings prepared on structure materials (V-4Cr-4Ti) as plasma facing materials, not only can release impinging thermal power but also can resist erosion under plasma particles bombardment in international thermonuclear experimental reactor. The electro deposition of W in $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ melt as a promising technique was studied in this work. The effects of current density on microstructure and mechanical properties of W coating were investigated, and the results show that, with the increasing of the current density, the trend of crystal growth is promoted and the grain size of W coatings increased. The nucleation easily occurs on V-4Cr-4Ti alloy substrate for W atom, and after that, the growth of crystal nuclei is the most important factor for the formation of coatings. When the current density increases to $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$, the metallographic structure of W coatings presents columnar or stripy structure, and tooth-like grains were presented in microstructure as current density is lower. The Vickers micro-hardness of W coatings is decreased as increasing current density, and the adhesive strength of the coatings is greater than 59.36 MPa by the tensile test. Although the thickness of tungsten coatings is $10 \mu\text{m}$ as current density is $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, grain size is less than $5 \mu\text{m}$, Vickers hardness, current efficiency and the coatings adhesion are all maximum, and the values are 628.42 HV, 99.71 % and 96 N respectively.

KEY WORDS W coating, $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$, electrodeposition, current density

* 国际热核聚变实验堆 (ITER) 计划专项项目 2010GB109000 和国家自然科学基金项目 50972008 资助
收到初稿日期: 2013-01-23, 收到修改稿日期: 2013-04-16

作者简介: 李绪亮, 男, 1988 年生, 硕士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2013.00042

金属 W 具有非常高的熔点、沸点, 极高的强度、硬度, 以及很小的电子逸出功和很好的化学稳定性等良好的物理、化学性能, 因此 W 涂层具有广泛的应用, 如作为微机电系统半导体衬底、加热管上的涂层、热屏蔽材料、X 射线机中的靶材等^[1,2]。同时, 由于金属 W 导热率高、低氦滞留以及高的抗等离子体冲刷能力等, 目前在国际热核聚变堆 (ITER, international thermonuclear experimental reactor) 中作为最有前景的面向等离子体第一壁材料和偏滤器的表面材料^[3,4]。相对于其他材料, V-4Cr-4Ti 由于具有较高的高温强度、低的热能应力因子和中子辐照活化等性能, 而被选作聚变堆的候选结构材料^[5]。面向等离子体材料 W 与结构材料连接的相关研究对核聚变材料发展有重要的意义, 而在 V-4Cr-4Ti 基体上电沉积 W 涂层是一种实现 W 和 V-4Cr-4Ti 连接的有效手段。

对于电镀 W 的研究发现, 自水溶液和有机溶剂中只能得到钨青铜或铁族金属的钨合金, 只有在熔盐体系中才可以电沉积出纯金属 W^[6]。根据所采用的熔盐电解质的不同, 目前应用较多的有三类熔盐体系: 卤化物体系^[7,8]、卤化物-氧化物混合体系^[9,10]和氧化物体系^[11]。由于卤化物体系和卤化物-氧化物混合体系对工业设备的强度和密封性的要求很高, 而氧化物电解质体系具有对氧、水分不敏感, 容易制备熔盐和操作较宽松, 因而在规模生产应用中很有前景^[12]。马瑞新等^[12]和李运刚^[13]已经对 Na₂WO₄-WO₃-ZnO 三元体系的熔盐性质和电镀获得 W 涂层展开了较为详细的研究, 虽然 ZnO 可以适当降低熔盐的熔点并提高电流密度, 但是 ZnO 容易与金属 W 一同沉积到基体上, 影响 W 涂层的性能和继续沉积^[14]。Liu 等^[15,16]则充分研究了 Na₂WO₄-WO₃ 体系, 而且分别在铜合金基体和低活化钢基体上电沉积了致密纯 W 涂层, 并且获得厚度达 1 mm 的优异涂层。这些研究表明, 熔盐电沉积制备 W 涂层是一种非常有效的方法。目前, 国内外对于采用熔盐电沉积技术在 V-4Cr-4Ti 基体上制备 W 涂层还缺乏研究, 因此, 本研究采用熔盐电沉积技术, 利用直流电源在 V-4Cr-4Ti 基体上电沉积制备了 W 涂层, 并系统研究了电流密度变化对电沉积 W 涂层显微结构和性能的影响。

1 实验方法

实验中采用分析纯 Na₂WO₄·2H₂O 和 WO₃, 以 Na₂WO₄ : WO₃ = 3 : 1 (摩尔比) 进行称量, 干燥混合均匀后在空气气氛下升温至 900 °C。电镀实验中纯 W 块 (15 mm×10 mm×6 mm) 作为对电极, 低活化 V-4Cr-4Ti (15 mm×12 mm×3 mm) 作为工作电极, 电极分别经磨砂、抛光处理, 再用有机溶剂和去离子水清洗干净。为了得到表面质量以及机械性能优秀的金属 W 涂层, 探究在直流电镀的情况下, 电流密度的变化对 V-4Cr-4Ti 基体电沉积 W 涂层显微结构和性能的影响。电镀实验中施

加直流电源, 阴极电流密度从 10 mA/cm² 依次增加到 160 mA/cm², 增幅为 30 mA/cm², 电沉积时间为 1 h。

将混合后的原料放入电阻炉中, 升温到 900 °C, 恒温 30 min。连接好工作电极和对电极后, 进行电沉积。电沉积结束后将工作电极取出, 迅速放入 NaOH 溶液和去离子水中清洗, 去除表面熔盐。采用 Rigaku D/MAX-RB X 射线衍射仪 (XRD, CuK_α 辐射) 和 LEICA DMR 光学显微镜, 对 W 涂层进行物相和截面组织的分析。在 JSM-6480LV 型扫描电镜上, 观察了 W 涂层的表面形貌和截面形貌。为了评价熔盐电沉积 W 涂层的力学性能, 对试样表面经磨抛后进行了硬度和结合力测试。显微硬度测试使用 LEIKA CMHT 硬度仪, 载荷 100 N, 保载 10 s。划痕实验采用 MFT-4000 多功能材料表面性能试验仪, 拉伸实验在 WDW-20CD 微机控制电子万能试验机上进行。

2 实验结果与讨论

2.1 涂层的物相分析

金属 W 有 3 种结构类型, 分别是 α-W, β-W 和 γ-W。其中, α-W 是稳定晶型, 属于 bcc 结构, β-W 是亚稳晶型, 立方 A15 晶格, β-W 只有在有氧的条件下才能出现, 它在 630 °C 以下是稳定的, 而在 630 °C 以上则转化为 α-W, 而且这一过程是不可逆的。γ-W 属于 fcc 结构, 仅发现在溅射最初的薄层和无定形 W 中; 700 °C 时转变为 α-W^[17]。图 1 为不同电流密度下获得 W 涂层的 XRD 谱。可以看出, 在 10 mA/cm² 到 160 mA/cm² 范围内均可以电沉积纯 W 涂层, 并且均为 bcc 的 α-W。这一结果说明, 采用 Na₂WO₄-WO₃ 熔盐体系, 可以在 V-4Cr-4Ti 基体上电沉积制备出 W 涂层。

2.2 熔盐电沉积 W 的机理

在熔盐电沉积的过程中, 阴极上沉积的 W 的离子源

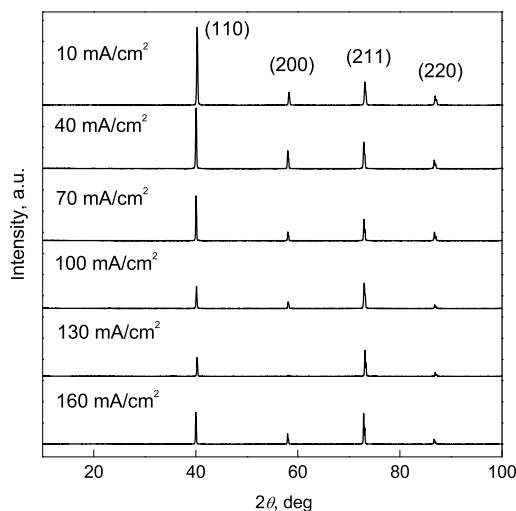


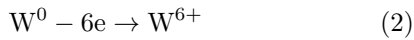
图 1 不同电流密度获得 W 涂层的 XRD 谱

Fig.1 XRD spectra of W coatings with different current densities

主要来自于阳极 W，它们的变化基本呈线性关系。在熔融的 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ 中可能存在的钨酸根为 WO_4^{2-} 和 $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ ，它们存在如下的平衡关系：



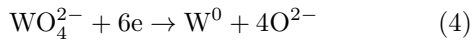
当外加电流施加到电极上，阳极发生的反应为：



W^{6+} 进入到熔融盐中，发生如下的反应：



根据马瑞新等^[12]和李运刚^[13]的研究确定阴极上发生的电极过程为一步 6 个电子的准可逆过程：



这个阴极得 6 个电子的反应得以不断进行，是因为阳极金属 W 作为离子源不断地补充 W 离子，保证了 W 能够顺利沉积到阴极上。实际研究中发现，阳极 W 的质量损失都是要大于阴极沉积的 W 涂层质量，原因可能是在上述的过程中， W^{6+} 先要与 O^{2-} 结合成 WO_4^{2-} 后，才发生一步 6 个电子的还原反应，同时金属在高温熔盐中还可能会溶解一部分，这些原因导致的金属损失必然会使电流效率降低。因此，在熔盐电沉积过程中，电流密度和电流效率等参数对 W 涂层的结构与性能有较大的影响。

2.3 电流密度对 W 涂层组织形貌的影响

图 2 是不同电流密度下电沉积的 W 涂层表面的 SEM 像。从图中可以看出，涂层十分致密，没有观察到裂纹和孔隙。随着电流密度的增加，涂层平均晶粒尺寸增大。当电流密度为 10 mA/cm^2 时，晶粒尺寸小于 $5 \mu\text{m}$ ，而且样品表面十分光滑（图 2a）。当电流密度增加到 40 mA/cm^2 及更大时，涂层晶粒尺寸在 $20\text{—}30 \mu\text{m}$ 之间，且晶粒大小不均匀（图 2b—d）。图 3 为不同电流密度下所沉积 W 涂层剖面金相照片。由图可见，随着电流密度增加，涂层的厚度也逐渐增加，当电流密度为 40 mA/cm^2 时，涂层厚度为 $20 \mu\text{m}$ ，电流密度增加到 160 mA/cm^2 时，涂层厚度可达到 $50 \mu\text{m}$ ，但电流密度很大时涂层表面不均匀，特别在试样的边角处会长出明显的枝状晶。涂层晶粒尺寸和厚度随电沉积电流密度增加而增大的现象与 Liu 等^[16]报道的在铜合金基体上制备 W 涂层的结果一致，造成这一结果主要是由于金属离子晶核成核速率和晶核生长速率的差异所致。一般认为，金属离子在电极上还原为“吸附原子”之后，还必须经历由单个“吸附原子”组织成为晶体的另一过程方能形成金属沉积层，而这个过程是一个在电场影响下进行的结晶过程，故称为电结晶^[18]。电结晶时分两个步骤进行，结晶核心的形成和结晶核的生长，晶核的形成速率和晶核形成后的生长速率决定了所得结晶的粗细。如果晶核的生成速度较快，而晶核生成后生长速度慢，则生成晶核数目较多，晶粒越

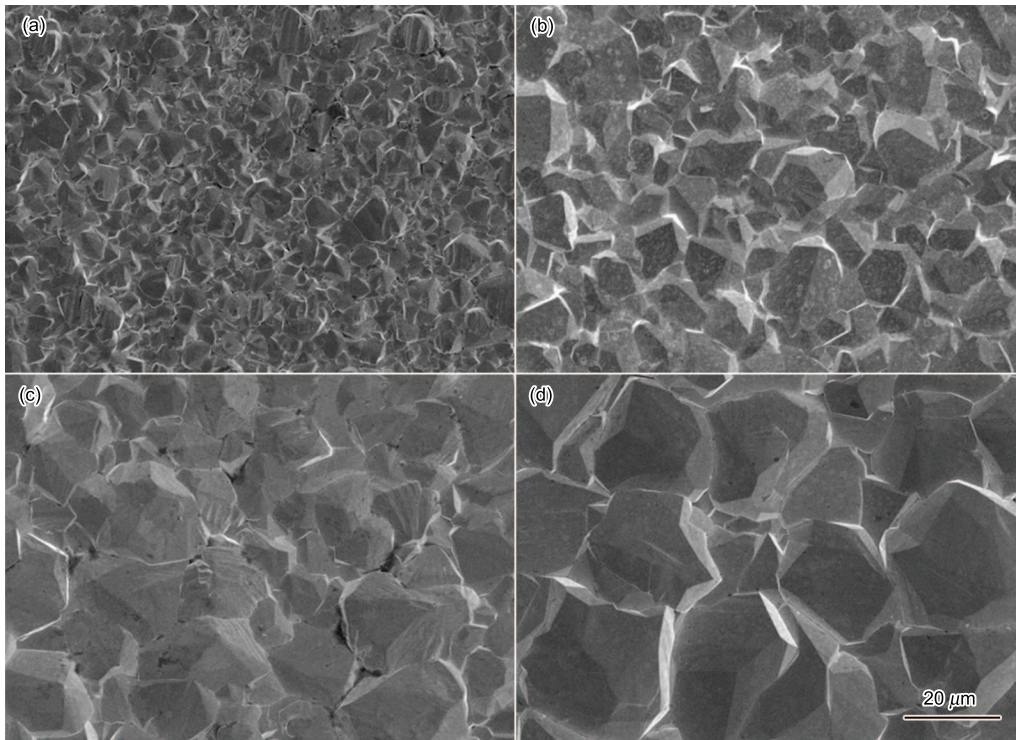


图 2 不同电流密度获得 W 涂层的 SEM 像

Fig.2 Surface SEM images of W coatings with different current densities
(a) 10 mA/cm^2 (b) 40 mA/cm^2 (c) 100 mA/cm^2 (d) 160 mA/cm^2

细;反之晶粒较粗^[18,19].可见在该高温体系电沉积金属 W 时,电流密度的增大促进了 W 晶核的生长,电流密度增大时晶粒的尺寸增大.

由图 3 可见,电流密度较小时 W 涂层纵剖面呈牙柱状组织,电流密度增大促进晶核长大,晶粒呈柱状和条状结构.由于面向等离子材料的 W 要经受高热负荷的冲击,希望 W 的晶粒呈垂直表面的柱状结构,这样能限制在热负荷的作用下裂纹的扩展方向(沿晶粒的生长方向),从而减少表面 W 涂层由于裂纹而导致的剥落^[20,21].接近 V-4Cr-4Ti 基体的 W 晶粒尺寸十分细小,形核之后没来得及长大,远离基体外围 W 涂层的晶粒尺寸很大, W 原子重新形核长大,呈柱状结构.原因是 W 原子更容易在 V-4Cr-4Ti 基体上形核,而在电沉积的 W 上面重新形核后晶核不断长大,这与 Koji 等^[22]在 $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 熔盐体系和马瑞新等^[12]在 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3\text{-ZnO}$ 融盐体系中, Cu 基体上电沉积 W 研究所得结论相一致.

2.4 电流密度对 W 涂层硬度的影响

图 4 给出了 W 涂层的 Vickers 硬度随电流密度的变化曲线.当电流密度为 10 mA/cm^2 时,涂层表面的晶粒尺寸小于 $5 \mu\text{m}$,其硬度值高达 628.42 HV ;电流密度增大到 40 和 70 mA/cm^2 时,晶粒尺寸在 $10\text{--}20 \mu\text{m}$ 之间,但硬度值下降到 446.52 和 427.18 HV ;继续增大电流密度,晶粒尺寸在 $20\text{--}30 \mu\text{m}$ 之间,而硬度值在 430 HV 左右且趋于稳定.这种涂层硬度随电流密度变化的现象可能是由晶粒尺寸的变化引起的,由位错理论^[23]

可知,金属晶粒越小,晶界就越多,对位错运动的阻碍就越大,材料抵抗变形的阻力就愈大,强度和硬度越高.电流密度增大时,晶粒尺寸增大,相同面积区域内的晶界减少,导致硬度值下降.电流密度超过 40 mA/cm^2 时, W 涂层晶粒尺寸增大的趋势已经不是很明显,因此, W 涂层的硬度值变化较小.

2.5 电沉积 W 的电流效率

电流密度增大,单位时间内提供的电量就越多,由 Faraday 第一定律可知,通过电解质溶液的电量与阴极上析出的物质质量成正比,所以实验中 V-4Cr-4Ti 基体电沉积的 W 的质量就增加.但是并不是电流密度越大越好,除了上述提到的电流密度增大时晶粒变粗出现枝状晶外,电流效率值也是有效的评价参数.电流效率是以 Faraday 定律为基础得出的,它反映了实际电极上发生反应所消耗的电荷量与按 Faraday 定律计算所需理论电荷量之比.电流密度很小时,电化学极化起主导作用,电沉积金属 W 的量受阴极表面钨盐离子还原反应速率控制;随着电流密度增大,浓差极化引起的极化作用显著增强,电沉积金属 W 的量主要是由电解质熔盐内的钨盐离子迁移量决定的^[24].虽然电流密度增加,离子迁移速率增加,但是阴极表面钨盐离子还原反应消耗的电荷量,远赶不上电源提供电荷量.图 5 为不同电流密度的电流效率和电沉积 W 的质量.由图可见,电流密度增加,阴极电流效率降低,当电流密度为 10 mA/cm^2 时,电流效率达到 99.71% ,电流密度达到 160 mA/cm^2 时,电流效率仅有 63.08% .控制

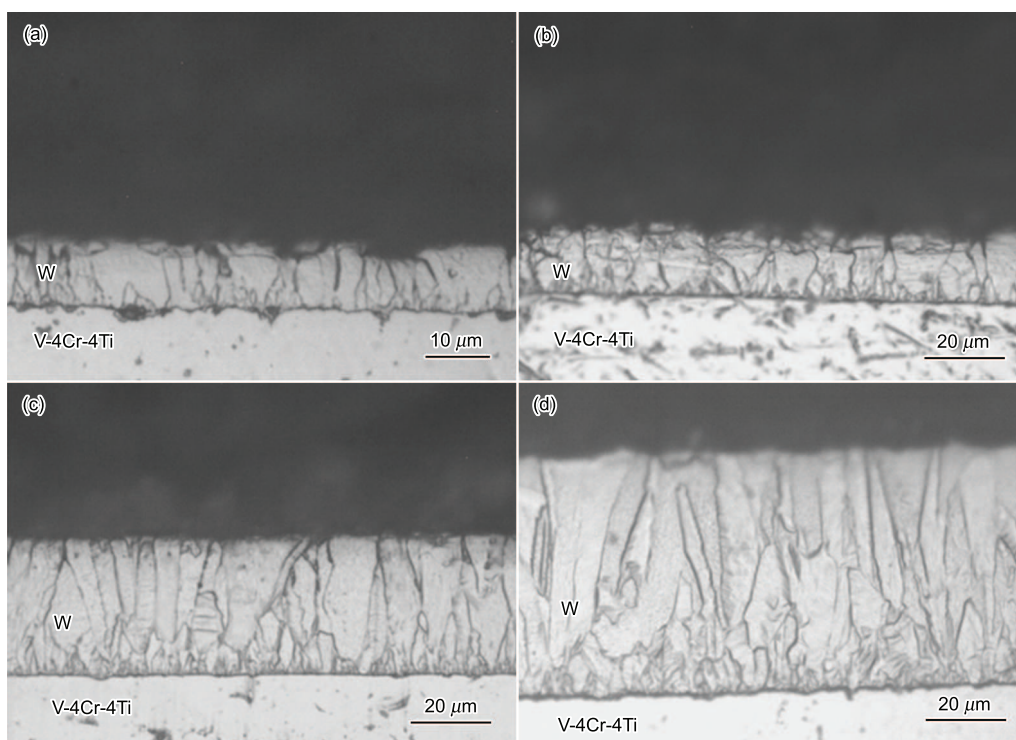


图 3 不同电流密度获得 W 涂层的纵剖面金相照片

Fig.3 OM images of W coatings with different current densities

(a) 10 mA/cm^2 (b) 40 mA/cm^2 (c) 100 mA/cm^2 (d) 160 mA/cm^2

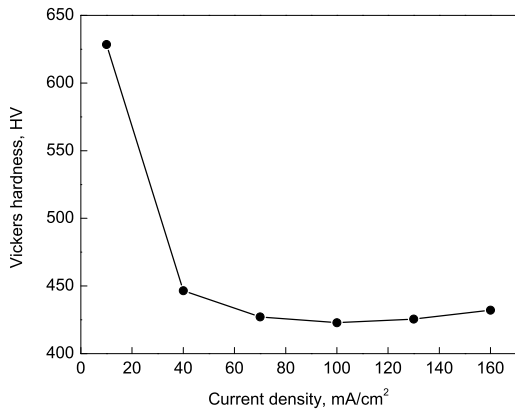


图 4 不同电流密度获得 W 涂层的硬度

Fig.4 Vickers hardness of W coatings with different current densities

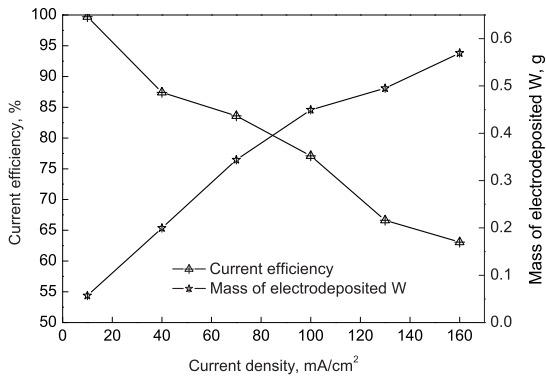


图 5 不同电流密度的电流效率和电沉积 W 的质量

Fig.5 Current efficiency and mass of electrodeposited W with different current densities

电流密度不仅能获得晶粒细小, 表面均匀致密的 W 涂层, 而且还可以节省能源, 提高电流效率.

2.6 W 涂层与基体的结合强度

涂层与基体的结合情况对涂层的应用非常重要, 为了衡量不同电流密度下 W 涂层和 V-4Cr-4Ti 基体的结合性能, 采用划痕实验来检测涂层与基体的结合力的临界载荷. 结果发现, 在不同电流密度下 W 涂层与 V-4Cr-4Ti 基体的结合力相差不多, 在电流密度为 10 mA/cm² 时, 结合力的临界载荷最大为 96 N, 电流密度为 100 mA/cm² 时, 临界载荷最小为 86 N. 为了更直观评价 W 涂层与 V-4Cr-4Ti 基体的结合强度, 利用拉伸法测试电流密度 100 mA/cm² 的镀样, 粘结剂使用 E7 胶. 实验中都是在 E7 胶处断裂, 而 W 涂层没有损伤, 没有与基体脱离, 其中 E7 胶断裂时最大的强度达到了 59.36 MPa, 可以断定 W 涂层与 V-4Cr-4Ti 基体的结合强度超过 59.36 MPa. W 涂层与基体的这种良好结合强度与熔盐电沉积特殊的涂层生长方式有关. 首先, 在高温熔盐中进行电沉积时, W 与基体金属也进行着互扩散的过程, 互扩散层使得沉积层与基体间结合得更加牢固^[16]. 其次, 金属 W 涂层沉积到

基体上是一个电化学反应的过程, 根据金属的电结晶原理, 晶体表面存在的一些缺陷 (如位错和台阶等) 位置能量较低, 比较稳定, 往往都是形成晶核的地方, 当外部电源施加电流后, 金属离子先是通过扩散然后在电化学极化的作用下进入这些晶核并长大^[25,26]. 在这个电化学过程中, W 晶核的形成和长大是涂层生长的基础. 可见, 电沉积方法获得的 W 涂层与基体的结合不是简单的机械或物理过程, 而存在着互扩散和复杂的电化学反应, 这就保证了涂层与基体非常良好的结合性.

3 结论

(1) 电流密度对电沉积 W 涂层显微结构有重要影响. 随着电流密度的增加, W 晶核的生长速率增大, 晶粒尺寸增大, 涂层的厚度也在增大. W 原子更容易在 V-4Cr-4Ti 基体上形核, 而在电沉积的 W 上面主要是晶核长大的过程. 电流密度较小时, W 涂层呈牙柱状组织, 电流密度较大时为柱状和条状组织.

(2) 电沉积 W 涂层的硬度值和电流效率随电流密度的增大而降低, 电流密度为 10 mA/cm² 时, 硬度值最大为 628.42 HV, 电流效率最大为 99.71%, 当电流密度超过 70 mA/cm² 以后, W 涂层的硬度值保持在 430 HV 左右, 且趋于稳定.

(3) 不同电流密度下 W 涂层与 V-4Cr-4Ti 基体的结合力相差不多, 在电流密度为 10 mA/cm² 时, 结合力的临界载荷最大为 96 N, W 涂层与 V-4Cr-4Ti 基体的结合强度超过 59.36 MPa.

参考文献

- [1] Ma R X, Zhou C H, Li G X. *Chin J Nonferrous Met*, 2000; 10: 715 (马瑞新, 周传华, 李国勋. 中国有色金属学报, 2000; 10: 715)
- [2] Liu Y H, Zhang Y C, Ge C C. *Mater Sci Eng Powder Metall*, 2011; 16: 315 (刘艳红, 张迎春, 葛昌纯. 粉末冶金材料科学与工程, 2011; 16: 315)
- [3] Bolt H, Barabash V, Krauss W, Linke J, Neu R, Suzuki S, Yoshida N. *J Nucl Mater*, 2002; 329-333: 66
- [4] Xu Z Y. *Atom Energy Sci Technol*, 2003; 37(suppl): 105 (许增裕. 原子能科学与技术, 2003; 37(增刊): 105)
- [5] Nishimura A, Iwahori A, Heo N J, Nagasaka T, Muroga T, Tanaka S I. *J Nucl Mater*, 2004; 329-333: 438
- [6] Senderoff S, Mellors G W. *Science*, 1966; 153: 1475
- [7] Katagiri A. *J Electrochem Soc*, 1991; 38: 768
- [8] Masuda M, Takenishi H, Katagiri A. *J Electrochem Soc*, 2001; 148: 60
- [9] Nakajima H, Nohira T, Hagiwara H, Nitta K, Inazawa S, Okada K. *Electrochim Acta*, 2007; 53: 25
- [10] Wu Z D. *Acta Chemica Sin*, 1990; 48: 895 (吴仲达. 化学学报, 1990; 48: 895)
- [11] Malyshev V V. *Protect Met*, 2001; 37: 247
- [12] Ma R X, Lin W, Wu Z L, Kang B, Wang M K. *Mater Sci*

- Technol*, 2009; 17: 754
(马瑞新, 林 炜, 吴中亮, 康 勃, 王目孔. 材料科学与工艺, 2009; 17: 754)
- [13] Li Y G. *PhD Dissertation*, Northeastern University, Shenyang, 2005
(李运刚. 东北大学博士学位论文, 沈阳, 2005)
- [14] Liu Y H, Zhang Y C, Liu Q Z. *Rare Met Mater Eng*, 2011; 40: 436
(刘艳红, 张迎春, 刘其宗. 稀有金属材料与工程, 2011; 40: 436)
- [15] Liu Y H, Zhang Y C, Liu Q Z, Li X L, Jiang F. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2012; 35: 241
- [16] Liu Y H, Zhang Y C, Liu Q Z, Li X L, Jiang F. *Fusion Eng Des*, 2012; 87: 1861
- [17] Zhang Q X, Zhao Q S. *Tungsten and Molybdenum Metallurgy*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 65
(张启修, 赵秦生. 钨钼冶金. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 65)
- [18] Zhou S M. *Principle and Methodology for Electrodeposition*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987: 124
(周绍民. 金属电沉积 - 原理与研究方法. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 124)
- [19] Budevski E, Staikov G, Lorenz W J. *Electrochem Acta*, 2000; 45: 2559
- [20] Hirai T, Pintsuk G, Linke J, Batilliot M. *J Nucl Mater*, 2009; 390-391: 751
- [21] Pintsuk G, Prokhodtseva A. *J Nucl Mater*, 2011; 417: 483
- [22] Koji N, Toshiyuki N, Rika H. *J Appl Electrochem*, 2010; 40: 1443
- [23] Yu Y N. *Principles of Metallography*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 275
(余永宁. 金属学原理. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 275)
- [24] Chen F C, Xiao X, Zhou Q, He D L. *Contemporary Electroplating Technology*. Beijing: China Textile & Apparell Press, 2009: 46
(陈范才, 肖 鑫, 周 琦, 何德良. 现代电镀技术. 北京: 中国纺织出版社, 2009: 46)
- [25] Sethi R S. *J Appl Eelectrochem*, 1979; 9: 419
- [26] Simka W, Puszczuk D, Nawrat G. *Electrochim Acta*, 2009; 54: 5310

(责任编辑: 毕淑娟)