工艺参数对铜锰合金镀层组织和成分的影响

张路路，朱明，张慧慧

（西安科技大学 材料科学与工程学院，西安 710054）

摘 要：目的 在基体表面制备出均匀平整、致密且与基体结合良好的合金镀层，合金镀层中 Mn 的原子数分数达 20%以上。**方法** 用电沉积方法以氯酸盐体系，用 $EDTANa_2$ 作为络合剂，在 SUS430 不锈钢表面制备了 Cu-Mn 合金镀层，利用 SEM 及 EDS 研究了镀层的微观形貌及成分变化，分析了电流密度、pH 值、沉积时间、电解液中 *n*(Cu):*n*(Mn)比等参数对镀层微观结构和成分的影响。**结果** 电流密度为 200~700 mA/cm^2、pH 值为 3~7、时间为 10~30 min 和 *n*(Cu):*n*(Mn)比为 1:20~1:10 时，镀层中的 Mn 含量随电流密度、pH 值及时间的增大而增大，随着 *n*(Cu):*n*(Mn)比值的增大而减小。**结论** 电镀 Cu-Mn 合金的优化工艺参数是：电流密度为 500 mA/cm^2，pH 值为 5，时间为 20 min，*n*(Cu):*n*(Mn)比为 1:10。此时能够得到均匀、致密、与基体结合良好的合金镀层，且合金镀层中 Mn 的原子数分数能达到 20%以上。质量良好的 Cu-Mn 合金镀层在固体氧化物燃料电池中具有潜在的应用价值。

关键词：电镀；Cu-Mn 合金镀层；电流密度；pH 值；微观形貌

中图分类号：TQ153.2 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2017)04-0150-07

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.04.025

Influence of Process Parameters on Microstructure and Composition of Cu-Mn Alloy Coating

ZHANG Lu-lu, ZHU Ming, ZHANG Hui-hui

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a uniform, smooth, compact and adhesive alloy coating on the surface of substrate with Mn atomicity fraction of over 20%, which had a good compatibility to the substrate. Cu-Mn alloy coating was prepared on SUS430 stainless steel in electrodeposition method in chlorate system with $EDTANa_2$ as complexing agent. Morphology and composition variation of the coating were studied with SEM and EDS. Effects of parameters including current density, pH value, deposition time and *n*(Cu):*n*(Mn) ratio in the electrolyte on microstructure and composition of the Cu-Mn layer were analyzed. the Mn content in the coating increased with current density, pH value or deposition time provided with current density of 200~700 mA/cm^2, pH value of 3~7, deposition time of 10~30 min and *n*(Cu):*n*(Mn) ratio of 1:20~1:10, and decreased with

收稿日期：2016-12-17；修订日期：2017-02-23

Received：2016-12-17；**Revised**：2017-02-23

基金项目：国家自然科学基金（51201131）；陕西省青年科技新星项目（2013KJXX-42）；西安科技大学培育基金（6310214005）；西安科技大学博士启动金（6310115012）

Fund：Supported by the National Natural Science Foundation of China (51201131); Youth Science and Technology Star Project of Shanxi Province (2013KJXX-42); Cultivation fund of Xi'an University of Science and Technology (6310214005); Doctoral promoter fund of Xi'an University of Science and Technology (6310115012)

作者简介：张路路（1990—），男，硕士研究生，主要从事金属材料表面改性及防护涂层的研究。

Biography：ZHANG Lu-lu (1990—), Male, Master graduate student, Research focus: surface modification of magnesium alloy.

通讯作者：朱明(1978—)，男，博士，副教授，主要从事金属材料表面改性及防护涂层的研究。

Corresponding author：ZHU Ming(1978—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: surface modification of magnesium alloy.

n(Cu):*n*(Mn) ratio. Optimal process parameters of Cu-Mn alloy electroplating are as follows: current density of 500 mA/cm^2, pH value of 5, deposition time of 20 min and *n*(Cu):*n*(Mn) ratio of 1:10. A uniform, smooth, compact and adhesive alloy coating with Mn content above 20% (atomic fraction) can be prepared. The excellent Cu-Mn alloy coating is of potential application value in solid oxide fuel cell.

KEY WORDS: electroplating; Cu-Mn alloy layer; current density; pH value; microstructure

固体氧化物燃料电池（SOFC）具有转化效率高（其综合效率可以高达 85%）、清洁、燃料多样化、电解质容易管理以及能够制成复杂几何结构等优点，是目前燃料电池研究中的热点之一[1—2]。但其较高的运行成本阻碍了它的推广使用，其中连接体是固体氧化物燃料电池的关键部件，并且占总成本的 30%~70%，所以只要降低连接体的成本，就可大大降低固体氧化物燃料电池的成本[3]。近来，随着固体氧化物燃料电池的运行温度从 1000 ℃降低到 600~800 ℃，这使廉价的铁素体不锈钢材料取代传统陶瓷材料制备连接体成为可能[4]。但是铁素体不锈钢在较高温度下生成的氧化产物会使接触电阻增大，并且不锈钢中的 Cr 挥发会造成“阴极毒化”，导致电池组性能衰减[5—6]。目前，解决该问题的主要方法是在不锈钢连接体表面施加导电防护涂层[7]。其中，热稳定性好、电导率高、热膨胀系数适中的铜锰尖晶石涂层，成为不锈钢连接体表面最有效的防护涂层之一，备受人们关注[8—9]。

想要得到铜锰尖晶石涂层，首先就要制备出均匀、致密、与基体结合良好、铜锰含量合适的铜锰合金涂层，然后通过氧化的方法获得铜锰尖晶石涂层。GONG J 等人[10]发现，在简单的硫酸盐体系中，当 pH 值为 2.6~2.8 和 6.4~6.8 时，能在不锈钢表面电镀 Cu-Mn 合金。电流密度较低（<100 mA/cm^2）时，镀层为海绵状；电流密度在 150~400 mA/cm^2 时，镀层是晶体；电流密度较大（>400 mA/cm^2）时，镀层趋向于非晶。其中，质量较好的镀层含 Cu 量为 2%~14%（原子数分数）。铜锰尖晶石中，$Mn_{1.5}Cu_{1.5}O_4$ 的热膨胀系数和电导率符合连接体涂层的要求，所以铜锰镀层中的锰原子数分数不能低于 20%，否则难以得到符合性能要求的铜锰尖晶石涂层[11]。电沉积法是制备合金镀层的常见方法，然而，Cu^{2+}/Cu 的标准电位为 0.337 V（vs. SCE），Mn^{2+}/Mn 的标准电位为−1.182 V（vs. SCE），两者的电位相差较大，很难实现 Cu-Mn 合金的共沉积[12—13]，因此需添加合适的络合剂来拉近铜锰合金的沉积电位，使铜锰合金镀层中的锰含量适中，镀层质量优良[14—15]。在前期工作的基础上，ZHANG Hui-hui 等人[16]发现，通过添加 $EDTANa_2$ 能够使沉积电位相差较大的钴锰达到共沉积。氯盐镀液与硫酸盐镀液相比，其导电性更好，过电位更低，电流效率更高[17]。本文选择氯酸盐体系，通过添加 $EDTANa_2$ 络合剂，采用电沉积方法制备 Cu-Mn 合金镀层，重点研究了电流密度、镀液 pH 值、电镀时间及电解液 *n*(Cu):*n*(Mn)比对合金镀层微观结构、成分的影响，优化了 Cu-Mn 合金镀层的电镀工艺参数。

1　实验

1.1　基体的预处理

基体材料为 SUS430 不锈钢，试样尺寸为 15 mm×10 mm×2 mm，其化学成分（以质量分数计）为：Cr 17.86%，Mn 1.00%，Si 1.00%，S 0.03%，C 0.12%，P 0.04%，Fe 余量。前处理工艺为：除油（乙醇）→依次采用 400$^{\#}$—800$^{\#}$水磨砂纸磨光→蒸馏水冲洗→丙酮超声波浸洗 20 min（除油脱脂）→蒸馏水冲洗→冷风吹干→30 g/L NaOH+20 g/L Na_2CO_3 混合溶液高温（约 80 ℃）碱洗 5 min→蒸馏水冲洗→冷风吹干→置于无水乙醇中保存。为提高镀层与基体间的结合，电镀前先将试样进行两次酸洗，在 25%HCl+5%HNO_3 混合溶液中初次酸洗 5 min（去除表面氧化膜）→蒸馏水冲洗→20%H_2SO_4 溶液二次酸洗 5 min（表面活化）→蒸馏水冲洗→立即使用。

1.2　Cu-Mn 镀层的制备

镀液制备流程：取 1000 mL 烧杯加入 200 mL 左右的蒸馏水，在恒温水浴锅（DF-101s，巩义市予华仪器有限责任公司）中加热至 80 ℃→加入 $EDTANa_2$ 并搅拌至完全溶解→放入 $CuCl_2$ 并用稀氨水和稀盐酸调节 pH=5→磁力搅拌约 30 min→加入 $MnCl_2$、NH_4Cl、NH_4Br 并用稀氨水和稀盐酸调节 pH=5→磁力搅拌约 1 h 后备用。

电镀实验在两电极体系的装置中进行，工作电极为 SUS430 不锈钢，阳极为石墨板，电源为直流可调稳压稳流电源（DP831A，北京蒲源精电科技有限公司）。镀液组成：$CuCl_2$ 0.05 mol/L，$EDTANa_2$ 0.05 mol/L，$MnCl_2$ 0.5~1.0 mol/L，NH_4Cl 30 g/L，NH_4Br 20 g/L。试剂均为分析纯，由蒸馏水配制。电镀工艺参数选取电流密度为 200~700 mA/cm^2，镀液 pH 值为 3~7，在室温下电镀，时间为 10~30 min。

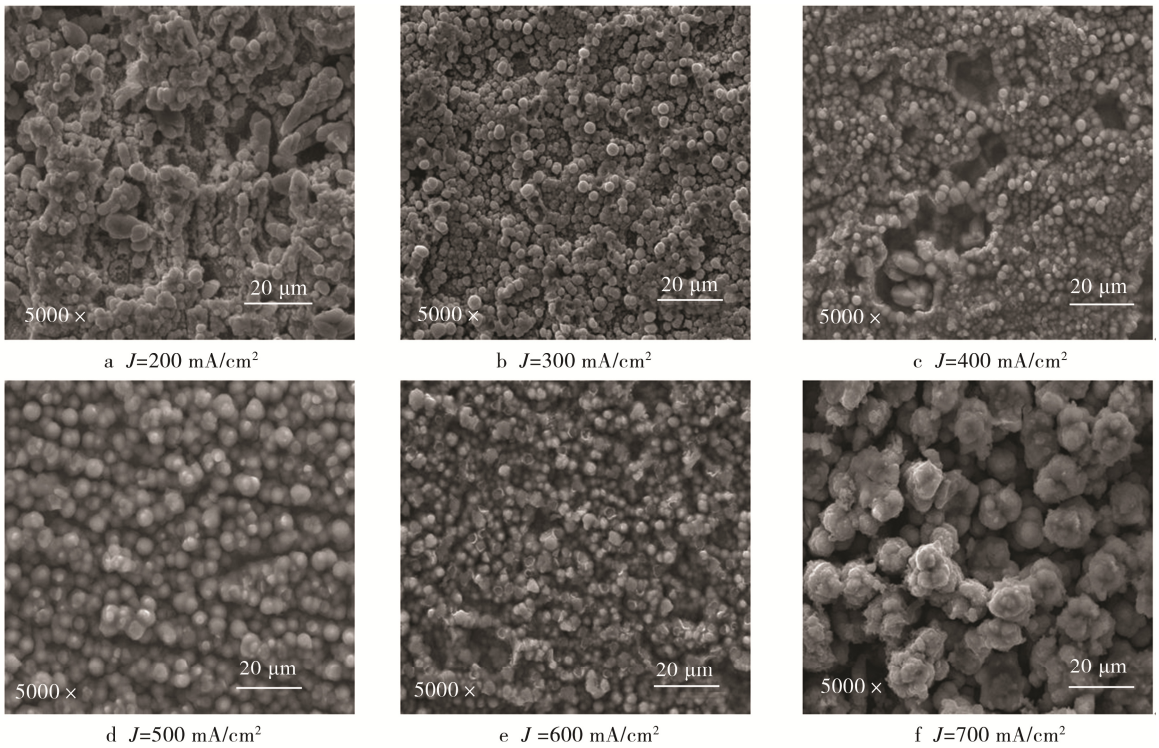
1.3　表征与测试

使用扫描电子显微镜（SEM）观察镀层的微观形貌，并使用其附带的能谱仪（EDS）分析镀层的成分。

2　结果与分析

2.1　电流密度对 Cu-Mn 合金镀层微观形貌及成分的影响

图 1 是 pH=5、t=20 min、n(Cu):n(Mn)=1:10 时，不同电流密度制备的镀层表面形貌。由图 1 可知，所有镀层表面均无大裂纹。由图 1a—b 可知，当电流密度为 200~300 mA/cm^2 时，镀层的表面比较均匀，但是比较薄、不致密，基体有部分裸露，镀层晶粒尺寸约为 1~1.5 μm。镀层颜色为暗红色，此时 Cu 含量较高（约 98.51%~99.08%，为原子数分数，全文同）较高，Mn 含量较低（约 0.92%~1.49%）较低。由图 1c 可知，当电流密度为 400 mA/cm^2 时，镀层表面部分区域凹凸不平，但基体基本无裸露，镀层晶粒尺寸约为 0.5 μm，镀层颜色呈黑色。经 EDS 分析可知，镀层中的 Mn 含量（约 15.59%）有所提高。



a J=200 mA/cm^2　b J=300 mA/cm^2　c J=400 mA/cm^2

d J=500 mA/cm^2　e J =600 mA/cm^2　f J=700 mA/cm^2

图 1　不同电流密度下镀层表面微观形貌

Fig.1 SEMmicrographs of Mn-Cu alloy layers electrodeposited at different currentdensities

由图 1d 可知，当电流密度为 500 mA/cm^2 时，镀层表面较均匀、致密且呈黑色，镀层较厚，基体无裸露，镀层晶粒尺寸约为 2 μm。经 EDS 分析可知，镀层中 Mn 含量大幅提高到约 45.45%。由图 1e—f 可知，当电流密度为 600~700 mA/cm^2 时，镀层较厚，边缘区域出现裂纹和边缘效应，中间区域呈胞状结构，晶粒尺寸约 3 μm。镀层较厚时，涂层与基体的结合较差，容易脱落。镀层颜色呈黑色。经 EDS 分析可知，镀层中 Cu 含量很低（约 34.43%~37.79%），Mn 含量很高（约 62.21%~65.57%）。当电流大于 500 mA/cm^2 时，镀层表面会出现缺陷。究其原因，电流密度过大，析氢严重，铁的氢氧化物杂质会沉淀夹杂在镀层中而使镀层发脆，孔隙率增加，并出现边缘效应。

图 2 是电流密度 J 为 200~700 mA/cm^2、pH=5、t=20 min、n(Cu):n(Mn)=1:10 时，镀层中 Cu、Mn 成分含量的变化曲线。由图 2 可知，当电流密度 J 为 200~300 mA/cm^2 时，镀层中铜含量较高，几乎没有锰。随着电流密度的增大，当电流密度为 300~600 mA/cm^2 时，镀层中锰含量迅速升高。出现上述现象的原因可能是电流密度只有升高到一定值以后，才能达到铜锰的共沉积电位，铜锰才能发生共沉积，镀层中的锰含量才能大范围提高。然而，随着电流密度继续增大，当电流密度为 600~700 mA/cm^2 时，铜、锰含量几乎没有变化。分析原因可能为，随着电流密度的增加，过电位增加，电化学极化度相应增大，同时电流密度过高会导致阴极表面的析氢反应更加剧烈，从而使共沉积更加困难[18]。综合以上讨论，电流密度为 500 mA/cm^2 较为适宜。

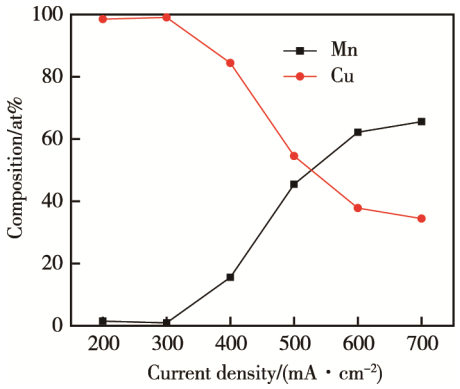


图 2　不同电流密度下镀层的元素成分

Fig.2 Atomic composition of Mn-Cu alloy layers electrodeposited from different current densities

2.2　pH 值对 Cu-Mn 合金镀层微观形貌及成分的影响

图 3 是 J=500 mA/cm^2、t=20 min、n(Cu):n(Mn)=1:10 时，不同 pH 值下的镀层表面形貌。由图 3a 可知，当 pH=3 时，镀层的中间区域表面呈胞状结构，不致密，基体有部分裸露，镀层颜色暗红，镀层比较薄，还出现轻微的边缘效应。边缘效应的出现可能是由于 pH 值较低时，氢气大量析出所致。由图 3b 可知，当 pH=4 时，镀层表面相对均匀、致密，基体基本无裸露，颜色呈暗红色。经 EDS 分析可知，pH=3 或 4 时，镀层中 Cu 含量（约 80%）比较高，而 Mn 含量（约 20%）比较低。随着 pH 值的升高，锰含量有所提高。这可能是因为随着 pH 值的增加，$EDTANa_2$ 络合 Cu^{2+}的能力增强，使铜的沉积电位向负移动，铜锰沉积电位差减小，镀层中锰含量升高[19]。由图 3c 可知，当 pH=5 时，镀层表面均匀、致密，基体基本无裸露，镀层与基体的结合良好，颜色呈黑色，镀层的质量较好。经 EDS 分析可知，Mn 含量（约 45.45%）较高。由图 3d—e 可知，当 pH 值为 6~7 时，镀层的表面平整均匀，基体基本无裸露，颜色呈黑色，但是镀层较厚，与基体的结合不好。经 EDS 分析可知，镀层中 Mn 含量（约 63.98%~65.14%）超过了 Cu 的含量（约 36.02%~34.86%）。

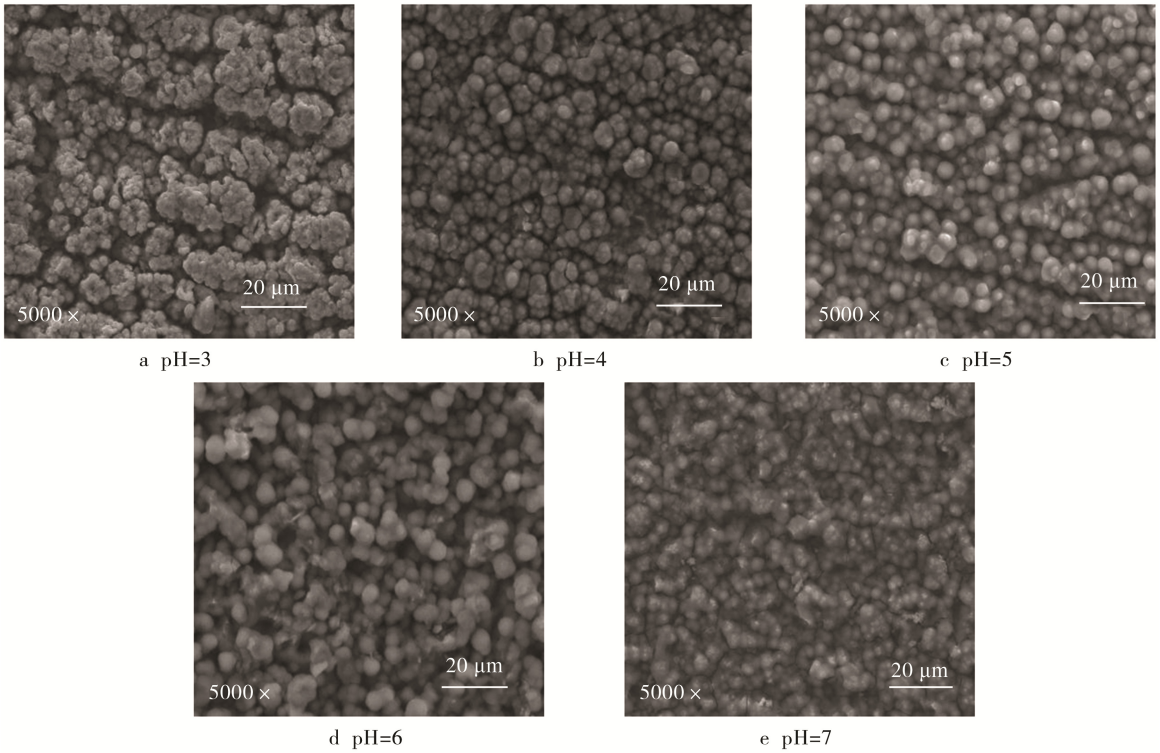


图 3　不同 pH 值下镀层表面微观形貌

Fig.3 SEM micrographs of Mn-Cu alloy layers electrodeposited at different pH

图 4 是 pH 为 3~7、电流密度 J=500 mA/cm^2、t=20 min、n(Cu):n(Mn)=1:10 时，镀层中 Cu、Mn 成分含量的变化曲线。当 pH 为 3~6 时，随着 pH 值的增大，锰含量不断升高，铜含量不断降低；当 pH 为 6~7 时，随着 pH 值的增大，铜、锰含量几乎没有变化。出现上述现象的原因是，当 pH 值逐渐增大时，电镀液中的 H^+逐渐减少，降低了析氢的量，更易于涂层表面沉积晶粒。然而，随着 pH 值继续升高，虽然析氢减少，但是络合剂 $EDTANa_2$ 络合 Cu^{2+}的能力也随之降低。镀液的 pH 值过高会导致镀层中出现较多的 $Mn(OH)_2$ 夹杂物，虽然镀层较厚，但是其与基体的结合不好，容易脱落[20—21]。综合以上讨论，pH=5 较为适宜。

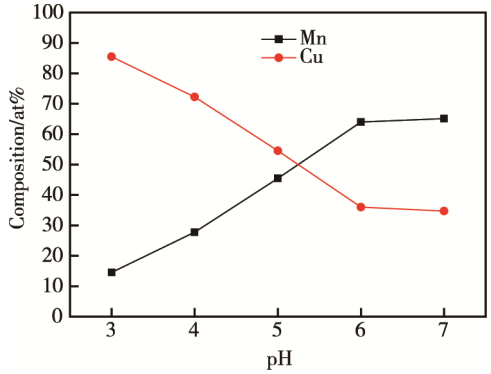
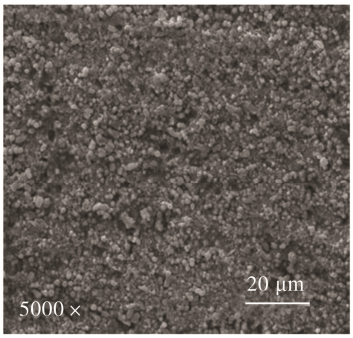


图 4　不同 pH 下镀层的元素成分

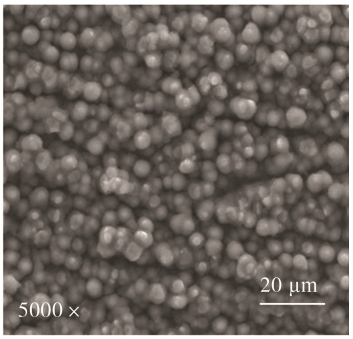
Fig.4 Atomic composition of Mn-Cu alloy layers electrodeposited from different pH

2.3　时间对 Cu-Mn 合金镀层微观形貌及成分的影响

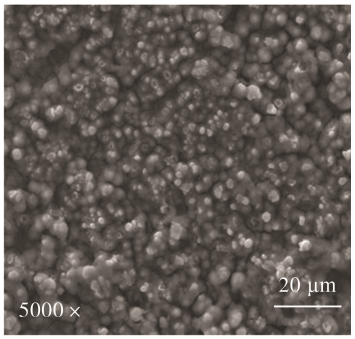
图 5 是 pH=5、J=500 mA/cm^2、n(Cu):n(Mn)=1:10 时，不同沉积时间下的镀层表面形貌。由图 5a 可知，



a　t=10 min



b　t=20 min



c　t=30 min

图 5　不同时间下镀层表面微观形貌

Fig.5 SEM micrographs of Mn-Cualloy layers electrodeposited at different time

当电镀时间为 10 min 时，镀层表面较均匀，颜色呈暗红色，但镀层比较薄。经 EDS 分析可知，镀层中的 Cu 含量（约 91.06%）比较高，Mn 含量（约 8.94%）较低。由图 5b 可知，t=20 min 时，镀层均匀、致密，颜色呈黑色，厚度合适，能均匀覆盖基体。经 EDS 分析可知，镀层中 Mn 含量（约 45.45%）相对较高。由图 5c 可知，t=30 min 时，镀层较厚，表面呈胞状结构且出现裂纹，与基体的结合不好。经 EDS 分析可知，Mn 含量（约 75.19%）较高，Cu 含量（约 24.81%）较低。

图 6 是沉积时间 t 为 10~30 min、n(Cu):n(Mn)=1:10、pH=5、J=500 mA/cm^2 时，镀层中 Cu、Mn 含量的柱状图。由图 6 可以看出，随着时间的增大，镀层中的锰含量升高，铜含量降低。这是因为在 Cu-Mn 合金表面的析氢过电位低于在铜表面的析氢过电位，随着电镀时间的延长，沉积表面逐渐由铜过渡到 Cu-Mn 合金，合金镀层的 Mn 含量逐渐升高。但沉积时间过长，会使阴、阳极之间的过电位降低和阴极电流密度上限减小，最终导致边角效应严重，沉积层表面质量变差。究其原因，随着时间的增加，铜锰镀层晶粒在阴极逐渐沉积，沉积量逐渐增加，当沉积能力达到极限时，由于沉积量较大，晶粒在沉积表面的结合力较低，从而导致镀层与基体结合不好[22]。综合以上讨论，电镀时间为 20 min 较为适宜。

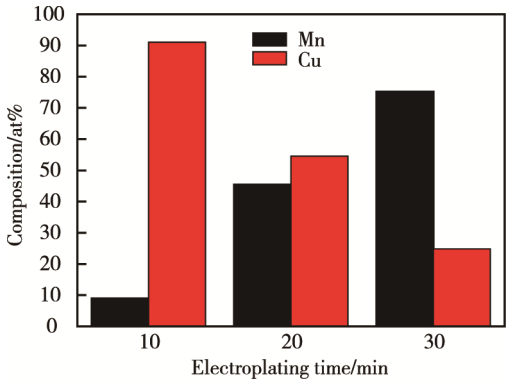


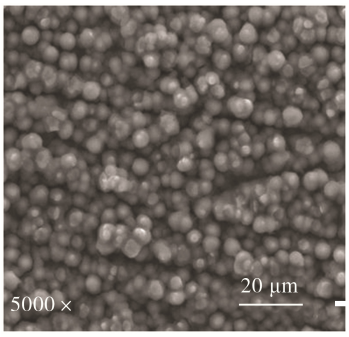
图 6　不同时间下镀层的原子成分

Fig.6 Atomic composition of Mn-Cu alloy layers electrodeposited from different time

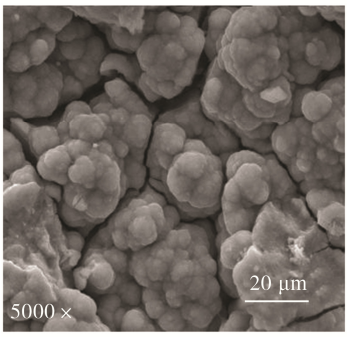
2.4　n(Cu):n(Mn)值对 Cu-Mn 合金镀层微观形貌及成分的影响

图 7 是时间 t=20 min、pH=5、J=500 mA/cm^2 时，电镀液中不同 n(Cu):n(Mn)比时的镀层表面形貌。由图 7a 可知，当 n(Cu):n(Mn)=1:10 时，镀层晶粒尺寸约为 2 μm。镀层表面较均匀、平整、致密且呈黑色，基体无裸露，镀液覆盖能力较好。经 EDS 分析可知，镀层中 Mn 含量（约 45.45%）相对较高。由图 7b 可知，当 n(Cu):n(Mn)=1:20 时，镀层较厚，表面呈胞状结构，镀层不均匀、不致密，与基体结合不好，并且

出现裂纹。由 EDS 分析可知，镀层中的 Mn 含量（约 94.28%）很高，Cu 含量（约 5.72%）很低。原因可能是由于 Cu^{2+}与能催化析氢反应的消耗性整平添加剂类似，适量的 Cu^{2+}在阴极还原过程中起到整平镀层的作用。由于 Cu^{2+}的消耗速度受电极表面附近液层中扩散传质速度的限制，当 Cu^{2+}浓度适当时，其扩散到达电极表面的速度恰好阻化了突出部分的生长，而剩余部分不足以深入凹处阻化凹陷部分的生长，所以表面比较平整。而当浓度过低时，都不能起到整平的作用[23]。



a　n(Cu):n(Mn)=1:10



b　n(Cu):n(Mn)=1:20

图 7　不同 n(Cu):n(Mn)比下镀层表面微观形貌

Fig.7 SEM micrographs of Mn-Cu alloy layers electrodeposited at different n(Cu):n(Mn) proportion

图 8 是电镀液中 n(Cu):n(Mn)为 1:20~1:10、时间 t=20 min、pH=5、J=500 mA/cm^2 时，镀层中 Cu、Mn 成分含量的柱状图。综合以上讨论，电镀液选择 n(Cu):n(Mn)=1:10 较为适宜。

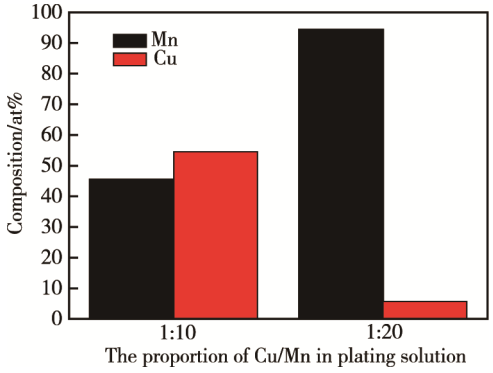


图 8　不同 n(Cu):n(Mn)比下镀层的原子成分

Fig.8 Atomic composition of Mn-Cu alloy layers electrodeposited from different n(Cu):n(Mn) proportion

3 结论

1）用电沉积的方法，以氯酸盐体系，用 $EDTANa_2$ 作为络合剂成功地制备出了 Cu-Mn 合金镀层。

2）当电流密度 J=500 mA/cm^2、pH=5、时间 t=20 min、n(Cu):n(Mn)=1:10 时，可以得到均匀、致密、无边缘效应、与基体结合良好、Mn 含量较高的铜锰合金镀层。

参考文献：

[1] 代安娜, 许林峰, 税安泽. 固体氧化物燃料电池的研究与进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(S1): 234—238.
DAI An-na, XU Lin-feng, SHUI An-ze. Research Progress of Solid Oxide Fuel Cell[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(S1): 234—238.

[2] 卢凤双, 张建福, 华彬, 等. 固体氧化物燃料电池连接体材料研究进展[J]. 金属功能材料, 2008, 15(6): 44—48.
LU Feng-shuang, ZHANG Jian-fu, HUA Bin, et al. Progress of Interconnect Materials Used for Solid Oxide Fuel Cell[J]. Metallic Functional Materials, 2008, 15(6): 44— 48.

[3] 孙红燕, 森维, 易中周, 等. 中温固体氧化物燃料电池材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(5): 1194—1199.
SUN Hong-yan, SEN Wei, YI Zhong-zhou, et al. Research Progress of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(5): 1194—1199.

[4] 陈建颖, 曾凡蓉, 王绍荣, 等. 固体氧化物燃料电池关键材料及电池堆技术[J]. 化学进展, 2011, 23(2/3): 463—469.
CHEN Jian-ying, ZENG Fan-rong, WANG Shao-rong, et al. The Key Materials and the Stacks of SOFCs[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(2/3): 463—469.

[5] SHAIGAN N, QU W, IVEY D G, et al. A Review of Recent Progress in Coatings, Surface Modifications and Alloy Developments for Solid Oxide Fuel Cell Ferritic Stainless Steel Interconnects[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 1529—1542.

[6] 张文颖. 固体氧化物燃料电池金属连接体材料表面改性与新合金研制[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013: 1—19.
ZHANG Wen-ying. Surface Modification and New Alloy Development for Metallic Interconnect of Solid Oxide Fuel Cells[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013: 1—19.

[7] HILPERT K, MILLER M, PECK D H, et al. Chromium Vapor Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1996, 143 (11): 3642—3646.

[8] 陈建林, 陈荐, 何建军, 等. 固体氧化物燃料电池铁素体不锈钢连接体的导电/保护涂层[J]. 材料导报, 2016,

26(1): 133—136.
CHEN Jian-lin, CHEN Jian, HE Jian-jun, et al. Protective/Conductive Coatings on Ferritic Stainless Steels for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Applications[J]. Materials Reviews, 2016, 26(1): 133—136.

[9] HOSSEINI N, ABBASI M H, KARIMAZADEH F, et al. Development of $Cu_{1.3}Mn_{1.7}O_4$ Spinel Coating on Ferritic Stainless Steel for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects [J]. Journal of Power Sources, 2015, 273: 1073— 1083.

[10] GONG J, ZANGARI G. Electrodeposition and Characterization of Sacrificial Copper-Manganese Alloy Coatings: I Electrochemical and Morphological Characterization[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(5): C297—C306.

[11] WANG K, LIU Y, FERGUS J W. Interactions between SOFC Interconnect Coating Materials and Chromia[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94（12）: 4490—4495.

[12] HAERIFARL M, ZANDRAHIMI M. Effect of Current Density and Electrolyte PH on Microstructure of Mn-Cu Electroplated Coatings[J]. Applied Surface Science, 2013, 284: 126—132.

[13] 韩贵, 陆金花, 王敏. 电沉积法制备铜锌锡硫薄膜太阳能电池吸收层的研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(6): 50—55.
HAN Gui, LU Jin-hua, WANG Min, et al. Research Progress on Absorber Layers of Cu_2ZnSnS_4(CZTS) Thin Film Solar Cell Prepared by Electrodeposition[J]. Materials Reviews, 2016, 30(6): 50—55.

[14] CHEN Sung-te, CHEN Giin-Shan. Electroless Plating of Low-resistivity Cu-Mn Alloy Thin Films with Self-forming Capacity and Enhanced Thermal Stability[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 648: 474—480.

[15] HOSSEINI N, KARIMZADEH F, ABBASI M H. Microstructural Characterization and Electrical Conductivity of $Cu_xMn_{3-x}O_4$($0.9 \leqslant x \leqslant 1.3$) Spinels Produced by Optimized Glycine-Nitrate Combustion and Mechanical Milling Processes[J]. Ceramics International, 2014, 40: 12219—12226.

[16] ZHANG Hui-hui, ZENG Chao-liu. Preparation and Performances of Co-Mn Spinel Coating on a Ferritic Stainless Steel Interconnect Material for Solid Oxide Fuel Cell Application[J]. Journal of Power Sources, 2014, 252: 122—129.

[17] KONGSTEIN O E, HAARBERG G M, THONSTAD J. Current Efficiency and Kinetics of Cobalt Electrodeposition in Acid Chloride Solution . Part I: The Influence of Current Density, pH and Temperature[J]. Journal of Apply Electrochemical, 2007, 37: 669—674.

[18] 瞿澄, 朱承飞, 袁菊, 等. 电流密度对电沉积锰结构及性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2013, 35(11): 1—4.
QU Cheng, ZHU Cheng-fei, YUAN Ju, et al. Effects of Current Density on Structure and Properties of Manganese Coating[J]. Plating and Finishing, 2013, 35(11): 1—4.

[19] 屠振密. 电镀合金原理与工艺[M]. 北京: 国防工业出版社, 1993.
TU Zhen-mi. Principle and Technology of Electroplating Alloy[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1993.

[20] GONG J, ZANGARI G. Electrodeposition and Characterization of Manganese Coatings[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(4): C209—C217.

[21] 杨瑞嵩, 李明田, 王莹, 等. 工艺参数对电镀镍铜合金镀层成分及相结构的影响[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(15): 633—635.
YANG Rui-song, LI Ming-tian, WANG Ying, et al. Effects of Process Parameters on Composition and Phase Structure of Nickelcopper Alloy Coatings Prepared by Electroplating[J]. Electroplating and Finishing, 2014, 33 (15): 633—635.

[22] WU B, XU B S, ZHANG B, et al. The Effects of Parameter on the Mechanical Properties of Ni-based Coatings Prepared by Automutic Brush Plating Technolgy[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(12): 5758—5765.

[23] 张锦秋, 安茂忠, 常立民, 等. 主盐浓度和工艺条件对 Sn-Ag-Cu 合金镀层组成和形貌的影响[J]. 无机化学学报, 2008, 24(7): 1056—1061.
ZHANG Jin-qu, AN Mao-zhong, CHANG Li-ming, et al. Effect of Concentrations of Main Salts and Process Conditions on Compositions and Morphologies of Sn-Ag-Cu Alloy Electrodeposits[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2008, 24(7): 1056—1061.