

不同搅拌方式对 Ni-Fe-Co 镀层 组织结构和电催化析氢性能的影响

秦海森, 王书亮, 景阳钟, 宁渊程, 刘丽

(西南石油大学 材料科学与工程学院, 成都 610500)

摘要: **目的** 得到具有更高电催化析氢活性的 Ni-Fe-Co 镀层电极。**方法** 采用不同的搅拌方式电沉积制备了 Ni-Fe-Co 镀层, 通过 SEM、EDS 和 XRD 等分析手段研究了其微观形貌、成分及物相组成, 并利用电化学测试分析技术探究了不同搅拌方式对其电催化析氢活性的影响。**结果** 三种镀层电极均为简单固溶体 BCC 结构, 其中磁力搅拌条件下制得的镀层电极的表面组织更致密均匀, 具有更大的真实表面积, 分别为不搅拌和超声搅拌下的 6 倍和 2 倍。在电位为 -1.6 V 时, 磁力搅拌条件下制得的镀层电极析氢电流密度达到 173 mA/cm^2 , 明显高于另外两种镀层电极, 其交流电流密度为 $45.9\text{ }\mu\text{A/cm}^2$, 分别是不搅拌和超声搅拌条件下的 2 倍和 3 倍。**结论** 磁力搅拌有效地增大了镀层的比表面积, 进而提高了镀层的电催化析氢活性。

关键词: 电沉积; Ni-Fe-Co 合金; 搅拌方式; 析氢活性; 电化学测试

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)06-0038-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.06.006

Effects of Different Stirring Methods on Microstructure and Electro-catalytic Hydrogen Evolution Performance of Ni-Fe-Co Coatings

QIN Hai-sen, WANG Shu-liang, JING Yang-zhong, NING Yuan-cheng, LIU Li

(School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain a Ni-Fe-Co electrode exhibiting higher electro-catalytic activity of hydrogen evolution. Based upon electro-deposition, Ni-Fe-Co coatings were prepared in different stirring methods. Microstructure, composition and phase of the coatings was investigated with scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffractometer (XRD), respectively. The effects of different stirring methods on electro-catalytic activity of hydrogen evolution were studied by adopting electrochemical test analysis technology. All the three kinds of coating electrodes were simple solid solution BCC structures. However, the coating electrode prepared under magnetic stirring condition had a more compact and uniform surface structure, and also larger real surface area, which was 6 times and 2 times as much as that of the electrodes prepared under no-stirring condition and ultrasonic stirring condition, respectively. At the potential of -1.6 V , current

收稿日期: 2017-12-12; 修订日期: 2018-01-20

Received: 2017-12-12; Revised: 2018-01-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51374180); 能源材料化学科研创新团队 (2015CXTD04); 创新训练项目 (201610615082)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51374180), Innovation Team of Chemical Research on Energy Materials (2015CXTD04) and Innovative Training Project (201610615082)

作者简介: 秦海森 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料物理化学和表面工程。

Biography: QIN Hai-sen (1991—), Male, Master, Research focus: material physical chemistry and surface engineering.

通讯作者: 刘丽 (1976—), 女, 高级实验师, 主要研究方向为材料腐蚀与防护和表面工程。

Corresponding author: LIU Li (1976—), Female, Senior experimenter, Research focus: material corrosion and protection and surface engineering.

density of the coating electrode prepared under magnetic stirring condition was 173 mA/cm^{-2} , which was significantly higher than that of the other two coating electrodes. In addition, its AC current density ($45.9 \mu\text{A/cm}^{-2}$) was 2 times and 3 times as much as that of the coating electrodes prepared under the no-stirring condition and ultrasonic stirring condition, respectively. Magnetic stirring can effectively increase specific surface area of the coatings and further improve the coatings' electro-catalytic activity of hydrogen evolution.

KEY WORDS: electrodeposition; Ni-Fe-Co alloy; stirring methods; hydrogen evolution activity; electrochemical test

地下资源的过度开采和利用对环境造成了严重污染^[1], 这极大地影响了人们的生活和社会的发展, 因此, 清洁能源的开发和利用备受关注, 其中, 储量大、储能高且无污染的氢能成为各国大力发展的方向和研究者竞相研究的对象。电解水法具有产品纯度高、操作简便、无污染、可循环利用等优点, 从而得到了较为广泛的关注和应用^[2]。在工业电极材料的选择中, 受限于成本、储量等因素, 铂电极材料^[3]、Mo 电极材料^[4]和 W 电极材料^[5]都不适用于工业应用。常见的过渡金属 (Fe、Co 和 Ni) 以其低成本、高稳定性和优良的电催化活性, 在复合电极的地位越来越突出^[6]。目前对镍基合金析氢催化电极的研究有很多, 涉及到包括 Ni-Cu^[7]、Ni-Fe^[8]、Ni-Fe-P^[9]、Ni-Co-P^[10,11]等常见元素构成的合金电极。研究发现, Ni-Co 合金电极和 Ni-Co-Fe 合金电极在甲醇燃料电池中展现出了高能高效的氧化催化活性^[12,13], Co-Ni-Fe 合金电极具有很高的电催化析氢活性^[14]。Michael K. Bates 等^[15]的研究表明, Co 原子的加入能够增强 Ni 和 Fe 电子的转移活性, 减小两原子的距离, 进而促进 Ni-Fe-Co 三元合金在碱性条件下的电催化析氧活性。

本课题组在电沉积制备镀层电极的过程中发现^[16], 搅拌方式对镀层的性能有很大影响。超声波搅拌能改变化学镀 Ni-Cu-P 的沉积速度和结晶过程, 有助于形成均匀、致密、较厚的镀层, 从而提高镀层的耐磨性和耐腐蚀性。本文在直流电沉积的过程中采用不同的搅拌方式制备了 Ni-Fe-Co 镀层, 研究了其对镀层表面形貌、组织成分的影响, 同时还对镀层的电催化析氢性能进行了分析。

1 试验

1.1 镀层的制备

采用 Q235 钢为沉积基体, 工作面积为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, 其余部分用 704 硅橡胶绝缘。电镀前的处理流程为: 砂纸打磨抛光到 2000[#]→将试样与导线焊接→704 硅橡胶绝缘→水洗→化学除油→水洗→酸洗→水洗→等待电镀。

镀液配方: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 100 g/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 12 g/L, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 8 g/L, $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 15 g/L, NaCl 20

g/L, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 25 g/L, $\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8 g/L, HBO_3 25 g/L, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 8 g/L, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ 1 g/L。工艺条件为: 温度 60°C , 电流密度 60 mA/cm^2 , pH 3.8。搅拌方式为: 无搅拌, 磁力搅拌, 超声搅拌。其中, 磁力搅拌采用 DF-101S 集热式加热搅拌器在中速搅拌条件下进行, 超声搅拌利用 KH-100B 型超声波清洗器实现。

样品的制备步骤如下: 1) 采用上述的镀液配方配制镀液后, 使用 NaOH 溶液和稀 H_2SO_4 溶液将 pH 调至 3.8。2) 将盛有镀液的电镀槽置于 60°C 的恒温水浴中, 用直径 3 cm 的镍片作阳极, 以制备好的电镀样为阴极, 两电极相距 3 cm。3) 采用计时电位法在电流密度为 60 mA/cm^2 的条件下电沉积 30 min, 制得 3 种不同搅拌条件下的镀层。

1.2 组织观察及性能测试

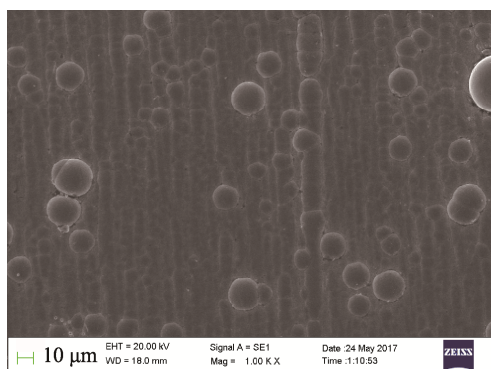
采用 ZEISS EV0 MA15 型扫描电镜观察镀层的微观形貌, 并测量镀层的元素组成。利用 DX-2700 X 型射线衍射仪 (XRD) 分析镀层的结构和物相。

采用三电极体系对镀层进行电化学测试。饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液。在 PGSTAT 302N 电化学工作站上进行交流阻抗谱测试、极化曲线测试, 实验温度为常温 (25°C)。电化学阻抗测试的初始电位为开路电位, 频率范围为 $10^6 \sim 0.01 \text{ Hz}$, 扰动电位为 5 mV, 极化曲线的扫描速率为 2 mV/s 。

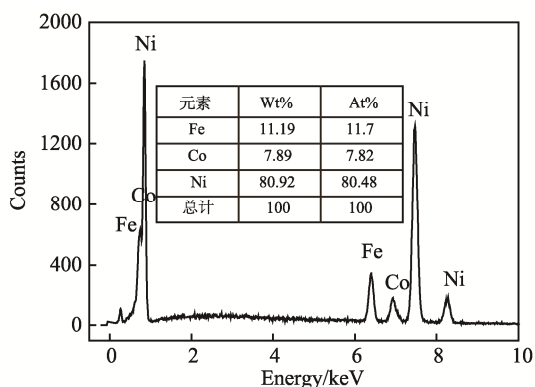
2 结果与讨论

图 1 给出了在无搅拌、超声搅拌和磁力搅拌条件下制备的镀层的微观形貌和 EDS 能谱分析。图 1a 为无搅拌条件下制得的镀层的微观形貌, 可以看出, 有直径较大的球状微粒点缀分布在镀层表面, 其他部分较为平整。而超声搅拌条件下制得的镀层表面 (图 1c) 布满了大小不均匀的球状微粒, 其中尺寸较大的微粒又由相对较小的微粒构成。磁力搅拌条件下制得的镀层表面 (图 1e) 则由大小比较均匀的微粒构成。

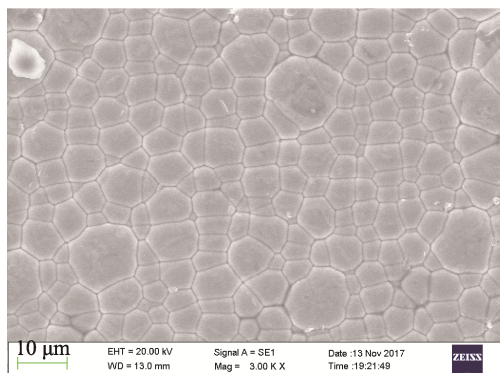
对比 EDS 能谱分析结果可得, 三种不同搅拌条件下电沉积制备的镀层都由 Ni、Fe、Co 三种元素构



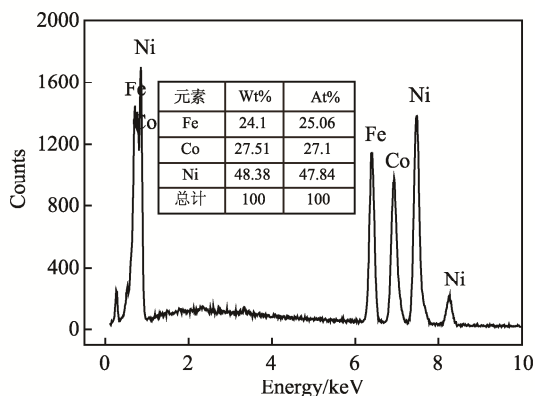
a 无搅拌镀层的微观形貌



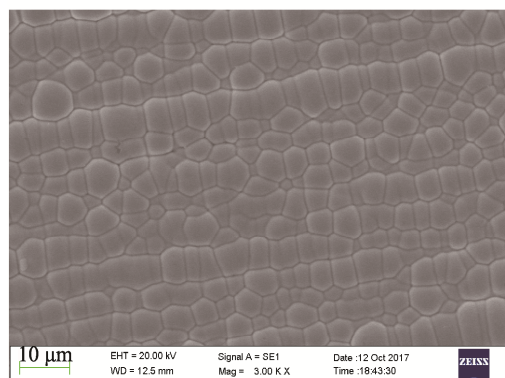
b 无搅拌镀层的能谱



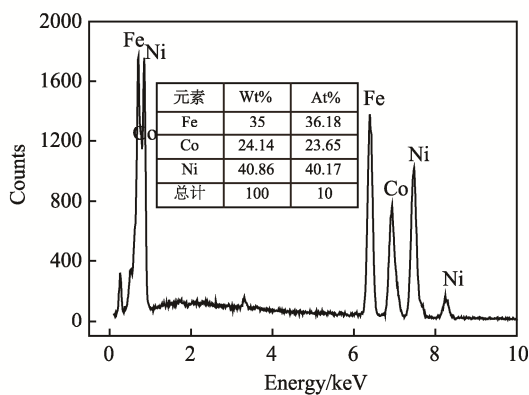
c 超声搅拌镀层的微观形貌



d 超声搅拌镀层的能谱



e 磁力搅拌镀层的微观形貌



f 磁力搅拌镀层的能谱

图1 三种镀层的微观形貌和EDS能谱

Fig.1 Microstructure and EDS energy spectrum of coating: a, b) prepared under no-stirring; c, d) prepared under ultrasonic stirring condition; e, f) prepared under magnetic stirring condition

成,但不同镀层中三种元素的含量差别很大。沉积过程中,工作电极表面的三种阳离子只是通过扩散得以补充,这使得 Ni^{2+} 的浓度比另外两种离子高很多,故在无搅拌的条件下制得镀层中Ni元素的质量分数高达80.92%,而Fe和Co的含量相对较低。超声搅拌加快了溶液中阳离子的扩散速度,故超声搅拌制得的镀层中,Fe和Co的含量有了很大的提高,特别是Co的质量分数高达27.51%,超过了Fe的质量分数。而磁力搅拌使得工作电极表面的三种阳离子的浓度变化很小,并且镍铁钴属于异种电沉积, Fe^{2+} 的速度更快,故最终镀层中Fe的质量分数提高到了35%,

接近Ni的含量。

图2为三种不同搅拌条件下制得的镀层的XRD图谱。由图2可知,不搅拌条件下制得的镀层分别在 44.28° 和 51.47° 附近出现了强烈的衍射峰,对比标准PDF比对卡可知,电沉积镀层的结构为简单立方 FeNi_3 相结构(JCPDS NO.38-0419, $2\theta=44.28^\circ$ 、 51.53° 、 75.87°)。再结合能谱分析,可以说明Co可能以固溶体的形式存在于合金镀层中^[17]。而超声搅拌和磁力搅拌条件下制得的镀层电极由于Fe、Co的含量有很大的增长,使得镀层的衍射峰向左稍有偏移,但仍然对应于简单固溶体BCC结构的(111)和(200)晶面。

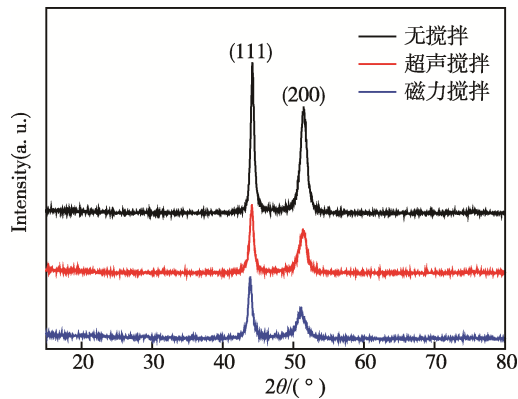


图 2 三种镀层的 XRD 图谱
Fig.2 XRD spectra of three coatings

因此，三种镀层均为简单固溶体 BCC 结构。

图 3 为三种镀层电极在 6 mol/L KOH 溶液中开路电位下的交流阻抗曲线。采用 ZSimDemo 软件对 EIS 图谱进行了拟合，其等效电路为 $R(Q(R(QR)))$ (如图 4 所示)，拟合结果如表 1 所示。其中， R_s 表示溶液电阻，常相位角原件 CPE_1 代表双电层电容， R_1 代表电荷转移电阻，常相位角原件 CPE_2 代表镀层电容， R_2 为阴极还原物质吸附产生的电阻。由表 1 可以看出，超声搅拌条件下制得的镀层电极与基材的结合力太差，故其电荷转移电阻 R_1 明显大于另外两种镀层。而不搅拌、超声搅拌和磁力搅拌三种条件下电沉积制得的镀层的阴极还原物质吸附产生的电阻 R_2 依次减小。同时利用 Q_2 的值，根据 $S_{real} = Q_2 / (2 \times 1.0^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$ ($2 \times 1.0^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 表示平滑汞电极的微分电容) 可以计算出电极的真实表面积 (S_{real})^[18]。由于 S_{real} 和 Q_2

成正比关系，通过表 1 测量数据可知，磁力搅拌条件下制得的镀层电极具有最大的真实表面积，分别是不搅拌条件下和超声搅拌条件下制得的镀层电极的 4 倍和 2 倍。

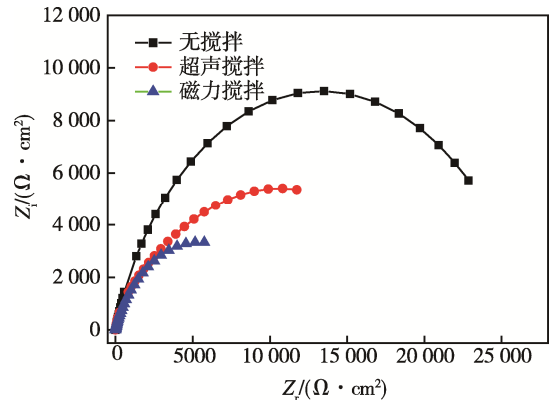


图 3 三种镀层电极在 6 mol/L KOH 溶液中的交流阻抗曲线
Fig.3 Electrochemical impedance curves of three coating electrodes in 6 mol/L KOH solution

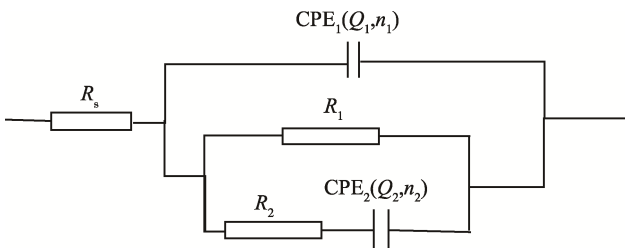


图 4 三种镀层电极在 6 mol/L KOH 溶液中的等效电路图
Fig.4 Equivalent circuit diagrams of three coating electrodes in 6 mol/L KOH solution

表 1 三种镀层电极在 6 mol/L KOH 溶液中的交流阻抗曲线拟合参数

Tab.1 AC impedance spectroscopy curves fitting parameters of three coating electrodes in 6 mol/L KOH solution

搅拌方式	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_1/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	n_1	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_2/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	n_2	$R_2/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
无搅拌	0.68	1.67×10^{-4}	0.97	64.06	5.94×10^{-5}	0.70	27.24
超声搅拌	0.65	9.98×10^{-5}	0.86	3747	2.07×10^{-4}	0.58	17.36
磁力搅拌	0.64	1.42×10^{-4}	0.92	19.02	3.76×10^{-4}	0.65	11.08

图 5 为三种镀层电极在 6 mol/L KOH 溶液中的阴极极化曲线。由图 5a 可知，电流密度起初增长较为缓慢，当电位达到一定值时，析氢电流密度快速增大。当极化电位相同时，磁力搅拌条件下制得的镀层具有更大的析氢电流密度。由表 2 可知，在电位为 -1.6 V 时，磁力搅拌条件下制得的镀层电极析氢电流密度达到了 173 mA/cm^2 ，明显高于不搅拌和超声搅拌两种条件下制得的镀层电极，同时其起始析氢电位也高于另外两种镀层。由于磁力搅拌条件下制得的镀层电极表面晶粒比另外两种镀层的更加细小、均匀，其比表面积相对来说更大，因此电极的析氢催化活性得到了提高。

强极化区的析氢过电位和电流密度的对数服从塔菲尔公式，即 $\eta = a + b \cdot \lg i$ 。由图 5b 中的 Tafel 曲线可知，不同搅拌条件下沉积镀层的析氢反应特征在强极化区域 (70~150 mV) 符合塔菲尔关系。由表 2 可知镀层的塔菲尔斜率 b 均较为接近 0.118，说明电化学脱吸附步骤是该析氢反应的控制步骤^[19]。由于反应的机理相同，可以用 Tafel 系数 a 或交流电流密度 J' 作为表征电极电催化析氢活性的量度^[20]。磁力搅拌电极的交流电流密度最大，为 $45.9 \mu\text{A/cm}^2$ ，分别是不搅拌和超声搅拌条件下制得的镀层电极的 2 倍和 3 倍。

结合三种镀层电极的真实表面积 S_{real} 、电荷转移

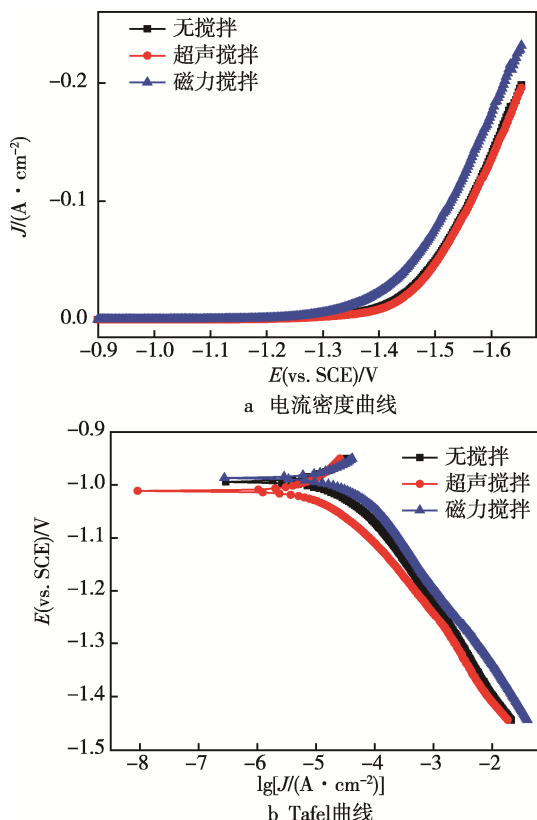


图5 三种镀层电极在 6 mol/L KOH 溶液中的阴极极化曲线
Fig.5 Cathodic polarization curves of three coating electrodes in 6 mol/L KOH solution: a) current density curves, b) Tafel curves

表2 三种镀层电极的析氢反应动力学参数
Tab.2 Kinetic parameters of hydrogen evolution reaction of three coating electrodes under different stirring conditions

搅拌方式	$b/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$J^0/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	J_{pc} (在 1.6 V) $/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	析氢起 始电位/V
无搅拌	137.0	28.4	-0.139	-0.995
超声搅拌	125.6	15.0	-0.135	-1.007
磁力搅拌	151.9	45.9	-0.173	-0.986

电阻 R_1 和交流电流密度 J^0 分析, 虽然超声搅拌条件下的镀层电极的真实表面积远大于不搅拌条件下制得的镀层电极, 但他们的交流电流密度却相差不大, 可能是超声搅拌条件下制得的镀层电极的电荷转移电阻过大导致的。故在磁力搅拌下电沉积制得的镀层电极的电催化析氢性能优于不搅拌和超声搅拌条件下制得的镀层。

3 结论

1) 在三种不同搅拌方式下电沉积制备的镀层电极均为简单固溶体 BCC 结构, 而磁力搅拌条件下电沉积得到的镀层表面组织更加致密均匀, 且晶粒细小, 无明显缺陷。

2) 磁力搅拌条件下制得的镀层电极表面具有更大的真实表面积, 分别为不搅拌和超声搅拌条件下的镀层的 6 倍和 3 倍。

3) 在电位为 -1.6 V 时, 磁力搅拌条件下制得的镀层电极析氢电流密度达到 $173 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 明显高于另两种镀层电极。电极交流电流密度达到了 $45.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 分别是不搅拌和超声搅拌条件下的 2 倍和 3 倍。

4) 磁力搅拌有效地增大了镀层的比表面积, 进而提高了镀层的电催化析氢活性。

参考文献:

- [1] 丁宁, 杨建新. 中国化石能源生命周期清单分析[J]. 中国环境科学, 2015, 35(5): 1592-1600.
DING Ning, YANG Jian-xin. Life Cycle Inventory Analysis of Fossil Energy in China[J]. China Environmental Science, 2015, 35(5): 1592-1600.
- [2] 李贺, 姚素薇, 张卫国, 等. 电化学技术制备析氢电极材料的研究进展[J]. 化工进展, 2005, 24(7): 718-722.
LI He, YAO Su-wei, ZHANG Wei-guo, et al. Recent Progress in Electrochemical Preparation of Electrode Materials for Hydrogen Evolution[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2005, 24(7): 718-722.
- [3] HAN A, JIN S, CHEN H, et al. A Robust Hydrogen Evolution Catalyst Based on Crystalline Nickel Phosphide Nanoflakes on Three-dimensional Graphene/Nickel Foam: High Performance for Electrocatalytic Hydrogen Production from pH 0—14[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 3(5): 1941-1946.
- [4] VRUBEL H, MERKI D, HU X. Hydrogen Evolution Catalyzed by MoS_3 and MoS_2 Particles[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(5): 6136-6144.
- [5] VOIRY D, YAMAGUCHI H, LI J, et al. Enhanced Catalytic Activity in Strained Chemically Exfoliated WS_2 Nanosheets for Hydrogen Evolution[J]. Nature Materials, 2012, 12(9): 850-855.
- [6] KONG D, CHA J J, WANG H, et al. First-row Transition Metal Dichalcogenide Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(12): 3553-3558.
- [7] GAO M Y, YANG C, ZHANG Q B, et al. Electrochemical Fabrication of Porous Ni-Cu Alloy Nanosheets with High Catalytic Activity for Hydrogen Evolution[J]. Electrochimica Acta, 2016, 215: 609-616.
- [8] ULLAL Y, HEGDE A C. Electrodeposition and Electro-catalytic Study of Nanocrystalline Ni-Fe Alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(20): 10485-10492.
- [9] COSTA J D, LADO J L, CARBÓARGIBAY E, et al. Electrocatalytic Performance and Stability of Nano-

- structured Fe-Ni Pyrite-type Diphosphide Catalyst Supported on Carbon Paper[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(30): 16537-16544.
- [10] LI W, XIONG D, GAO X, et al. Self-supported Co-Ni-P Ternary Nanowire Electrodes for Highly Efficient and Stable Electrocatalytic Hydrogen Evolution in Acidic Solution[J]. *Catalysis Today*, 2016, 287: 122-129.
- [11] LI W, GAO X, WANG X, et al. From Water Reduction to Oxidation: Janus Co-Ni-P Nanowires as High-efficiency and Ultrastable Electrocatalysts for Over 3000 h Water Splitting[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 330: 156-166.
- [12] CUI X, YANG Y, LI Y, et al. Electrochemical Fabrication of Porous $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ Alloy Film and Its Enhanced Electrocatalytic Activity towards Methanol Oxidation[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(14): 1415-1424.
- [13] PAUL S, NAIMUDDIN S, GHOSH A. Electrochemical Characterization of Ni-Co and Ni-Co-Fe for Oxidation of Methyl Alcohol Fuel with High Energetic Catalytic Surface[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, 42(1): 87-95.
- [14] JAFARIAN M, AZIZI O, GOBAL F, et al. Kinetics and Electrocatalytic Behavior of Nanocrystalline CoNiFe Alloy in Hydrogen Evolution Reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(12): 1686-1693.
- [15] MICHAEL K B, JIA Qing-ying, HUONG D, et al. Charge-Transfer Effects in Ni-Fe and Ni-Fe-Co Mixed-metal Oxides for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(1): 155-161.
- [16] 刘丽, 张维洪, 杨惟翔, 等. 超声波对铝合金表面化学镀 Ni-Cu-P 层性能的影响[J]. *材料保护*, 2015, 48(11): 18-20.
- LIU Li, ZHANG Wei-hong, YANG Wei-xiang, et al. Effect of Ultrasonic on Properties of Electroless Ni-Cu-P Coating on Aluminum Alloy Surface[J]. *Materials Protection*, 2015, 48(11): 18-20.
- [17] 耿树江, 向东, 李言栋, 等. 不锈钢表面电镀 Fe-Ni-Co 三元合金层研究[C]//全国冶金物理化学学术会议专辑. 北京: 中国稀土学报, 2010: 423-426.
- GENG Shu-jiang, XIANG Dong, LI Yan-dong, et al. Electroplating Fe-Ni-Co Three Element Alloy Layer on Stainless Steel Surface[C]//Proceedings of the National Conference on Metallurgical Physics and Chemistry. Beijing: Chinese Journal of Rare Earth Sciences, 2010: 423-426.
- [18] 易晓芳. 镍基析氢电极材料的制备及其性能表征[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2011.
- YI Xiao-fang. Preparation and Characterization of Ni Based Hydrogen Evolution Electrode Materials[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2011.
- [19] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 84-88.
- CAO Chu-nan. Principle of Electrochemical of Corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 84-88.
- [20] 吴辉煌. 电极学原理[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 1991: 108-115.
- WU Hui-huang. Principle of Electrodeics[M]. Xiamen: Xiamen University Press, 1991: 108-115.